



DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERIA AMBIENTAL

**“Síntesis verde de benzaldehído por oxidación de estireno mediante el catalizador Cu-MOF-74 obtenido bajo condiciones sostenibles”**

Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias e Ingeniería presenta:

**Q. José Gabriel Flores Aguilar**

Asesora Interna: Dra. Julia Aguilar Pliego (Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco)

Coasesor: Dr. Manuel Sánchez Sánchez (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid)

## Trabajos publicados respecto a esta tesis

- **Synthesis of vanillin via a catalytically active Cu(II)-metal organic polyhedron**, Elí Sánchez-González, Alfredo López-Olvera, Olivia Monroy, Julia Aguilar-Pliego, J. Gabriel Flores, Alejandro Islas-Jácome, Mónica A. Rincón-Guevara, Eduardo González-Zamora, Braulio Rodríguez-Molina y Ilich A. Ibarra., *CrystEngComm*, 2017, **19**, 4142-4146.
- Congresos:  
**Hacia una preparación más sostenible de catalizadores porosos: materiales M-MOF-74 sintetizados a temperatura ambiente en metanol.** J. Gabriel Flores-Aguilar, Manuel Díaz-García, Julia Aguilar-Pliego, Ilich A. Ibarra y Manuel Sánchez-Sánchez. XV Congreso Mexicano de Catálisis y VI Congresos Internacional, Academia de Catálisis A. C., Monterrey, Nuevo León 1-6 de octubre de 2017.

## Agradecimientos

- A mis padres Martín Flores y Eduwiges Aguilar por la formación que me han dado, los valores que me han inculcado y por el esfuerzo que han realizado para que me fuera posible cumplir este nuevo logro, que también es de ustedes. Han sido una fuente de inspiración y admiración para cumplir con mis objetivos. A mis hermanos Martín y Jazmín que me han brindado compañía y su apoyo incondicional.
- A mis abuelos: José Reyes y Remedios por sus consejos y el ejemplo a seguir que ha sido cada uno de ellos para mí. A mis tíos: José, Martín, Guadalupe, Miguel, Malena y Leonor por apoyarme a cumplir mis objetivos y por los momentos alegres que pasamos entre familia. A mis primos: Alberto, Magdalena, Angélica, Natalia, Marlene y Alejandra por su tiempo y los grandes momentos que hemos pasado.
- A mis compañeros de maestría y de laboratorio: Dulce, Paquito, Ilse, Ivonne, Tenoch, Marco, Daniel, Edgar, Misa, Raquel, Yaregal, Karina, Eder, Eli, Raziel y Felipe por su comprensión, motivación, empatía, ayuda y cooperación para lograr muchos de mis análisis, así como aprender de ellos.
- A mis amigos de hace más tiempo: Fran, Rebeca, Raquel S., Janani, Marisol Becerra, Axell, David Rodríguez, David Sánchez, Antonio, Lydia, Francisco y Mario por su amistad, su tiempo y compañía.
- A los científicos y trabajadores del Grupo de Tamices Moleculares del ICP: Enrique, Isabel Díaz, Isabel Pacheco, Carlos, Joaquín, Javi, Marisol Grande y por supuesto Vicente por sus consejos y ayuda día a día. Hicieron de mi estancia en el ICP una gran experiencia que me ha hecho que me interese más por la profesión de investigador.
- A mi asesora Dra. Julia Aguilar Pliego por el tiempo que me dedicó y el apoyo que me brindó en para la elaboración de este trabajo, así como por ayudarme a realizar una estancia, tanto, en el ICP de Madrid como en el Instituto de Materiales de la UNAM. Enormemente a mi coasesor Dr. Manuel Sánchez Sánchez por toda la enseñanza, paciencia y apoyo a lo largo de la elaboración de este trabajo y en especial en mi estancia en el ICP. En el mismo contexto a Dr. Ilich Argel Ibarra por darme la oportunidad de trabajar con él en varios proyectos, los cuales me han permitido desarrollarme en el ámbito de la investigación científica.
- A mis sinodales Dra. Aída Gutiérrez, Dr. Víctor Daniel Domínguez y Dr. Eduardo González por la dedicación en la revisión del contenido de este trabajo al igual que sus correcciones para mejorarlo.
- Al CONACYT por el apoyo económico en cada etapa de mi maestría y a la UAM por darme la oportunidad de iniciar mis estudios de posgrado.

# Contenido

<b>Principales abreviaturas .....</b>	<b>1</b>
<b>I. Resumen .....</b>	<b>3</b>
<b>II. Introducción.....</b>	<b>4</b>
<b>III. Justificación .....</b>	<b>6</b>
<b>IV. Marco teórico .....</b>	<b>7</b>
<b>IV.1 Generalidades de estireno y benzaldehído.....</b>	<b>7</b>
IV.1.1 Estado del arte de síntesis de benzaldehído.....	8
<b>IV.2 Química Verde.....</b>	<b>12</b>
IV.2.1 Principios de la Química Verde .....	12
IV.2.2 Método de medición “Estrella Verde” .....	13
IV.2.3 Comparación de olefinas para síntesis verde de benzaldehído.....	18
IV.2.4 Disolventes verdes .....	19
<b>IV.3 Catálisis.....</b>	<b>22</b>
IV.3.1 Fundamentos de catálisis.....	22
IV.3.2 Catálisis heterogénea.....	23
<b>IV.4 Metal-Organic Frameworks .....</b>	<b>26</b>
IV.4.1 Generalidades de MOFs.....	26
IV.4.2 Síntesis de MOFs.....	27
IV.4.3 M-MOF-74.....	29
<b>V. Hipótesis .....</b>	<b>34</b>
<b>VI. Objetivos .....</b>	<b>34</b>
<b>VI.1 Objetivo general.....</b>	<b>34</b>
<b>VI.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>34</b>
<b>VII. Metodología .....</b>	<b>35</b>
<b>VII.1 Diseño de experimentos .....</b>	<b>35</b>
VII.1.1 Síntesis de M-MOFs-74 .....	35
VII.1.2 Oxidación de estireno .....	36
VII.1.3 Oxidación de ciclohexeno .....	37
<b>VII.2 Desarrollo experimental .....</b>	<b>37</b>
VII.2.1 Reactivos utilizados.....	37
VII.2.2 Síntesis de CuDR, ZnDR, Zn <sub>2</sub> .6, CoDR y NiDR (DMF y T <sub>a</sub> ) .....	38

VII.2.3 Síntesis de CoMR, CuMR, NiMR y ZnMR (metanol y T <sub>a</sub> ) .....	39
VII.2.4 Síntesis de CuMS y ZnMS (metanol y condiciones solvotérmicas) .....	40
VII.2.5 Activación del catalizador .....	40
VII.2.6 Reacción de oxidación de olefinas .....	41
VII.2.7 Reacción de oxidación de ciclohexeno .....	42
VII.2.8 Curva de calibración de estireno y benzaldehído .....	42
<b>VII.3 Técnicas de caracterización y cuantificación.....</b>	<b>43</b>
<b>VIII Resultados y discusión .....</b>	<b>44</b>
<b>VIII.1 M-MOFs-74 sintetizados .....</b>	<b>44</b>
VIII.1.1 Características físicas de los sólidos obtenidos .....	44
<b>VIII.2 Caracterización de los M-MOFs-74.....</b>	<b>47</b>
VIII 2.1 Difracción de rayos X de polvos de M-MOFs-74 .....	47
VIII.2.2 Rendimientos de las síntesis de M-MOFs-74 .....	51
VIII.2.3 Análisis termogravimétrico de M-MOFs-74 sintetizados .....	53
VIII.2.4 Análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.....	55
VIII.2.5 Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> .....	58
VIII.2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	59
VIII.2.7 Espectroscopía de reflectancia difusa con transformada de Fourier (DRIFT) .....	60
<b>VIII.3 Oxidación de olefinas.....</b>	<b>62</b>
VIII.3.1 Oxidación de ciclohexeno .....	62
VIII.3.2 Oxidación de estireno .....	69
<b>VIII.4 Método de estrella verde para evaluación de los procesos.....</b>	<b>82</b>
VIII.4.1 Evaluación de métodos de síntesis de M-MOF-74 por estrella verde.....	82
VIII.4.2 Evaluación de métodos de síntesis de benzaldehído por estrella verde.....	85
<b>IX. Conclusiones .....</b>	<b>88</b>
<b>X. Referencias .....</b>	<b>89</b>

## Principales abreviaturas

Abreviatura	Explicación
DMF	N-N-dimetilformamida R.A.
dhtp	Ácido 2,5-dihidroxitereftálico R.A.
TBHP	<i>terc</i> -Butil hidroperóxido en <i>n</i> -decano R.A.
T <sub>a</sub>	Temperatura ambiente.
T <sub>rx</sub>	Temperatura de reacción.
T <sub>act</sub>	Temperatura de activación.
CuMR	Cu-MOF-74: Sintetizado a T <sub>a</sub> en metanol, relación (mol) Cu: dhtp de 2.0:1.0.
CuDR	Cu-MOF-74: Sintetizado a T <sub>a</sub> en DMF, relación (mol) Cu:dhtp de 2.0:1.0.
CuMS	Cu-MOF-74: Sintetizado a 120 °C en metanol, relación (mol) Cu:dhtp de 2.0:1.0.
CuER	Cu-MOF-74: Sintetizado a T <sub>a</sub> en etanol, relación (mol) Cu:dhtp de 2.0:1.0.
ZnMR	Zn-MOF-74: Sintetizado a T <sub>a</sub> en metanol, relación (mol) Zn:dhtp de 2.0:1.0.
ZnDR	Zn-MOF-74: Sintetizado a T <sub>a</sub> en DMF, relación (mol) Zn:dhtp de 2.0:1.0.
ZnMS	Zn-MOF-74: Sintetizado a 120 °C en metanol, relación (mol) Zn:dhtp de 2.0:1.0.
Zn2.6	Zn-MOF-74: Sintetizado a T <sub>a</sub> en DMF, relación (mol) Zn:dhtp de 2.6:1.0.
CoMR	Co-MOF-74: Sintetizado a T <sub>a</sub> en metanol, relación (mol) Co: dhtp de 2.0:1.0.
CoDR	Co-MOF-74: Sintetizado a T <sub>a</sub> en DMF, relación (mol) Co: dhtp de 2.0:1.0.
NiMR	Ni-MOF-74: Sintetizado a T <sub>a</sub> en metanol, relación (mol) Ni: dhtp de 2.0:1.0.
NiDR	Ni-MOF-74: Sintetizado a T <sub>a</sub> en DMF, relación (mol) Ni: dhtp de 2.0:1.0.
SHP1	Oxidación de estireno: HKUST, catalizador; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , oxidante.
SHT1	Oxidación de estireno: HKUST, catalizador; TBHP, oxidante.
SMnP1	Oxidación de estireno: Mn-MOF-74, catalizador; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , oxidante.
SZnP1	Oxidación de estireno: Zn-MOF-74, catalizador; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , oxidante.
S1	Oxidación de estireno: Relación masa, CuMR:estireno (1.0:10); T <sub>rx</sub> = 45 °C; T <sub>act</sub> = 75 °C; Relación molar, TBHP:estireno (2:1); acetonitrilo como disolvente.
S2	Oxidación de estireno: Relación masa, CuMR:estireno (1.0:10); T <sub>rx</sub> = 75 °C; T <sub>act</sub> = 75 °C; Relación molar, TBHP:estireno (2:1); acetonitrilo como disolvente.
S3	Oxidación de estireno: Relación masa, CuMR:estireno (1.0:10); T <sub>rx</sub> = 95 °C; T <sub>act</sub> = 75 °C; Relación molar, TBHP:estireno (2:1); acetonitrilo como disolvente.
S4	Oxidación de estireno: Relación masa, CuMR:estireno (1.0:10); T <sub>rx</sub> = 75 °C; T <sub>act</sub> = 150 °C; Relación molar, TBHP:estireno (2:1); acetonitrilo como disolvente.
S5	Oxidación de estireno: Relación masa, CuMR:estireno (1.0:10); T <sub>rx</sub> = 75 °C; T <sub>act</sub> = 75 °C; Relación molar, TBHP:estireno (2:1); sin disolvente.
S6	Oxidación de estireno: Relación masa, CuMR:estireno (1.0:10); T <sub>rx</sub> = 75 °C; T <sub>act</sub> = 75 °C; Relación molar, TBHP:estireno (2:1); acetonitrilo como disolvente.
S7	Oxidación de estireno: Relación masa, CuMR:estireno (1.0:10); T <sub>rx</sub> = 75 °C; T <sub>act</sub> = 75 °C; Relación molar, TBHP:estireno (3:1); acetonitrilo como disolvente.
S8	Oxidación de estireno: Relación masa, CuMR:estireno (1.0:10); T <sub>rx</sub> = 75 °C; T <sub>act</sub> = 75 °C; Relación molar, TBHP:estireno (1:1); acetonitrilo como disolvente.
S9	Oxidación de estireno: Relación masa, CuMR:estireno (0.0:10); T <sub>rx</sub> = 75 °C; T <sub>act</sub> = 75 °C; Relación molar, TBHP:estireno (2:1); acetonitrilo como disolvente.
S10	Oxidación de estireno: Relación masa, CuMR:estireno (0.5:10); T <sub>rx</sub> = 75 °C; T <sub>act</sub> = 75 °C; Relación molar, TBHP:estireno (2:1); acetonitrilo como disolvente.

S11	Oxidación de estireno: Relación masa, CuMR:estireno (1.5:10); $T_{rx}= 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $T_{act}= 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Relación molar, TBHP:estireno (2:1); acetonitrilo como disolvente.
S12	Oxidación de estireno: Relación masa, CoMR:estireno (1.0:10); $T_{rx}= 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $T_{act}= 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Relación molar, TBHP:estireno (2:1); acetonitrilo como disolvente.
S13	Oxidación de estireno: Relación masa, ZnMR:estireno (1.0:10); $T_{rx}= 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $T_{act}= 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Relación molar, TBHP:estireno (2:1); acetonitrilo como disolvente.
C1	Oxidación de ciclohexeno: Relación masa, CuMR:ciclohexeno (1.0:10); $T_{rx}= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $T_{act}= 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Relación molar, TBHP:ciclohexeno (1.1:1.0); acetonitrilo como disolvente.
C2	Oxidación de ciclohexeno: Relación masa, CuMR:ciclohexeno (1.0:10); $T_{rx}= 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $T_{act}= 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Relación molar, TBHP:ciclohexeno (1.1:1.0); acetonitrilo como disolvente.
C3	Oxidación de ciclohexeno: Relación masa, CoMR:ciclohexeno (1.0:10); $T_{rx}= 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $T_{act}= 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Relación molar, TBHP:ciclohexeno (1.1:1.0); acetonitrilo como disolvente.
C4	Oxidación de ciclohexeno: Relación masa, ZnMR:ciclohexeno (1.0:10); $T_{rx}= 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $T_{act}= 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Relación molar, TBHP:ciclohexeno (1.1:1.0); acetonitrilo como disolvente.

## I. Resumen

Este trabajo se basa en la síntesis verde de benzaldehído a partir de una oxidación de estireno, con *terc*-Butil hidroperóxido en decano como oxidante y acetonitrilo como disolvente, en un sistema de reflujo promovido por catalizadores heterogéneos tipo MOFs (metal-organic frameworks), en específico con M-MOFs-74 o también llamados COPs-27 (Coordination Polymer of Oslo) en los cuales el ligando orgánico es el 2,5-dioxidotereftálico, la parte metálica es un metal divalente (Cu, Zn, Co, Ni, Mn, etc.), comúnmente como acetato, nitrato o cloruro del metal.

Se optimizó la síntesis de los materiales M-MOFs-74, de Cu, Zn y Co, bajo condiciones sostenibles, temperatura ambiente y metanol como único disolvente. Cada material fue caracterizado mediante difracción de rayos X de polvos, análisis termogravimétrico, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, isothermas de adsorción de N<sub>2</sub>, posteriormente se realizó un análisis BET, así como microscopía electrónica de barrido. También se evaluó la temperatura de activación del Cu-MOF-74 mediante espectroscopía de reflectancia difusa con transformada de Fourier.

Como pruebas preliminares se realizó la oxidación de estireno sin disolventes, variando oxidantes y catalizadores, como los M-MOFs-74 (donde M=Zn o Mn) y el HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology), seguidos por cromatografía en capa fina para la detección de la formación de benzaldehído. Para optimizar la reacción de oxidación de estireno se realizaron varias pruebas cinéticas evaluadas mediante cromatografía de gases variando el tipo y cantidad de oxidante, disolvente, cantidad de catalizador (Cu-MOF-74) y temperatura de reacción.

Una vez optimizada la reacción, se probaron los catalizadores Co-MOF-74 y Zn-MOF-74 bajo esas condiciones, así como el Cu-MOF-74 sin disolvente. Al final se evaluaron tanto la actividad catalítica de cada material, mediante la conversión de estireno, selectividad y rendimiento de benzaldehído, como la estabilidad de los MOFs utilizados, mediante difracción de rayos X de polvos. Tanto la síntesis de benzaldehído como la síntesis del Cu-MOF-74, a temperatura ambiente y en metanol, fueron comparadas con síntesis similares reportadas en literatura, mediante el uso de la estrella verde para determinar qué tan sostenible fue cada proceso.



## II. Introducción

Actualmente, existe una crisis ambiental de múltiples escalas. Así, a escala mundial, preocupa el cambio climático, la generación y liberación de sustancias tóxicas que se propagan por todo el mundo y contaminan grandes áreas del medioambiente, y la destrucción de la biodiversidad que puede limitar la calidad de los servicios prestados por la biosfera. A escala regional, las limitaciones de suministro de alimentos y los desastres ecológicos inducen la migración de un gran número de personas. Y a escala más local, cabe destacar ciertos tipos de contaminación, la generación de grandes cantidades de residuos industriales y urbanos, así como litigios entre países debido al agotamiento de los recursos. En este contexto, la química tiene un papel fundamental por dos razones principales: en primer lugar, la química industrial que se ha desarrollado desde el siglo XX ha sido un fuerte contribuyente a la crisis del medio ambiente; en segundo lugar, los productos químicos se utilizan en la fabricación de una amplia diversidad de bienes necesarios para nuestra calidad de vida. Esta situación condujo al surgimiento de la Química Verde hace 20 años [1], cuyos principios pretenden mantener el nivel de desarrollo y bienestar que nos proporciona la Química, minimizando su impacto ambiental y cubriendo las premisas del desarrollo sostenible.

Uno de los objetivos de la Química Verde es prevenir la contaminación, no remediarla, reduciendo el impacto negativo sobre el ambiente, o de ser posible eliminándolo por completo. Es de suma importancia el uso de procesos “limpios”, para evitar el desperdicio o uso indiscriminado de materias primas no renovables, así como el empleo de materiales menos peligrosos o contaminantes en la elaboración de productos químicos que no atenten contra el medio ambiente. Estos y otros puntos son considerados en el protocolo de “los doce principios de la Química Verde” [2].

Para conocer cuán verde es un proceso, o una reacción en específico, se han realizado varias propuestas que permiten valorarlo, a partir de medidores de sostenibilidad que consideran factores como: energía, contaminantes, intensidad de masa, entre otros [2]. La llamada “estrella verde” es una de las metodologías creadas para conocer el “verdor” de un proceso, que consiste en una evaluación global de éste en una escala del 1 al 3 de cada uno de los principios de la Química Verde [3] [4]. Morales [2] propone un análisis de verdor, en escala de 1 al 10, en cada paso experimental, respecto al cumplimiento de los principios de la Química Verde. Así pues, dos o más procesos, ya sean industriales o a escala de laboratorio, pueden ser comparados mediante alguna de estas herramientas para determinar cuál cumple en mayor medida los factores que nos interesan como proceso sostenible o verde. Por otra parte, el benzaldehído es el aldehído aromático más importante a nivel industrial ya que tiene una gama amplia de aplicaciones, entre otras, como disolvente industrial,

---

[1] Marques, *et al.*, *Foundations of Chemistry*, 2014, **16**, 125-147.

[2] Morales, *et al.*, *Educación Química*, 2011, **22**, 240-248.

[3] Ribeiro, *et al.*, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2010, **3**, 149-159.

[4] Duarte, *et al.*, *Journal of Chemical Education*, 2015, **92**, 1024-1034.

como saborizante en la industria alimentaria, industria farmacéutica, y un intermediario clave para la preparación de perfumes y tintes [5]. Comúnmente es obtenido como subproducto de la oxidación del tolueno en la síntesis de ácido benzoico o mediante hidrólisis de cloruro de bencilideno [6]. Este último proceso genera problemas de trazas de cloro que contaminan al benzaldehído y resulta poco aceptable para la industria farmacéutica, alimentaria y de perfumes.

La síntesis del benzaldehído a partir del tolueno, de forma tradicional, conlleva el uso de reactivos tóxicos, genera bajos rendimientos (debido a que es un subproducto) y requiere alto gasto de energía para elevar la temperatura entre otros factores, que hacen que esta síntesis no cumpla con muchos principios de la Química Verde y por lo tanto se considera perjudicial para el medioambiente. Como una síntesis alternativa para obtener benzaldehído se propone una síntesis limpia “verde”, basada en la oxidación de estireno promovida por el uso de un catalizador, tal como menciona el principio número 9 de la Química Verde, así como la utilización de disolventes amigables con el medio ambiente, buscando aumentar la eficiencia de la reacción hacia benzaldehído, disminuir el uso de disolventes (en caso de utilizarlos), y minimizar el gasto energético.

En un contexto de sostenibilidad de un proceso químico, cabe subrayar la importancia que tiene el uso de catalizadores heterogéneos, más allá de que se cumpla el principio 9 de la Química Verde. La catálisis heterogénea disminuye la energía de la separación del catalizador del medio de reacción frente a la catálisis homogénea, reduce o incluso elimina el uso de disolventes, y más importante desde un punto de vista sostenible, permite controlar y modular tanto la conversión como la selectividad a un producto de interés [7]. De esta forma, el uso de catalizadores heterogéneos aborda prácticamente la totalidad de los principios de la Química Verde, explicados más adelante. Bajo esta misma lógica se han desarrollado numerosos catalizadores desde la utilización de metales sin formar complejos, complejos organometálicos, así como los polímeros de coordinación porosos: entre los cuales están los materiales metalo-orgánicos (MOFs), en los que nos centraremos en este proyecto como una solución para aumentar tanto la conversión de estireno como la selectividad a benzaldehído bajo condiciones verdes.

Los materiales MOFs aúnan las ventajas catalíticas típicas de los complejos metálicos, es decir, alta accesibilidad a sus centros activos y suficiente estabilidad térmica para procesos de Química Fina. Los materiales llamados M-MOF-74 utilizan como ligando orgánico el 2,5-dioxido-1,4-benzenodicarboxilato (dobdc) o en su forma protonada como ácido 2,5-dihidroxitereftalato (dhtp), presentan centros metálicos expuestos e insaturados en el material evacuado, pueden ser preparados con una variedad de iones divalentes, y son estables en condiciones ambientales y en agua [8]. Se han logrado llevar a cabo las síntesis de estos materiales con distintos metales divalentes (Co, Cu, Zn, Ni, etc.) y aunque la síntesis

---

[5] Marotta, *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2011, **172**, 243-249.

[6] Choudhary, *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 2010, **375**, 252-257.

[7] Schlögl, *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54**, 3465-3520.

[8] Schoenecker, *et al.*, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**, 6513-6519.

típica es en condiciones solvotérmicas, también se ha logrado adaptarla a temperatura ambiente mediante el uso de disolventes como DMF [9], agua con NaOH, metanol con NaOH, entre otros y usando acetatos como fuentes metálicas. De esta forma, no sólo las condiciones de oxidación de estireno sino también las condiciones de síntesis, se abordarán desde un punto de vista sostenible.

Los materiales Co-MOF-74 y Mn-MOF-74, sintetizados a condiciones solvotérmicas, se han probado como catalizadores heterogéneos en la reacción de oxidación de estireno, utilizando como oxidante el *terc*-butil hidroperóxido (TBHP), presentando una alta actividad, dando como principales productos el óxido de estireno y el benzaldehído [10]. Esta misma reacción también se ha probado con el Cu-MOF-74 como catalizador, utilizando O<sub>2</sub> como agente oxidante, teniendo una baja conversión de la olefina, pero alta selectividad para benzaldehído [11]. Por este motivo el presente trabajo pretende optimizar la oxidación del estireno para obtener una alta selectividad a benzaldehído usando Cu-MOF-74, sintetizado a temperatura ambiente, como catalizador heterogéneo, teniendo como base las condiciones propuestas por Yao [11], para finalmente determinar el veredor de cada proceso, tanto de la síntesis del M-MOF-74 como la reacción de oxidación de estireno, mediante el uso de la estrella verde.

Además del interés por la doble sostenibilidad del proceso, tanto en la preparación del catalizador como en el presumible aumento de la conversión y selectividad frente a otros M-MOF-74 ya probados, también se espera que este estudio aporte información relevante desde el punto de vista de la comprensión de la reacción, en particular, atendiendo a dos aspectos. Por un lado, a diferencia del ciclohexeno, que se puede oxidar por dos vías catalíticas, a través del doble enlace o de la posición alílica, el estireno sólo admitiría la oxidación del doble enlace por tener inhabilitada la posición alílica por la presencia del anillo aromático. Por otro lado, puesto que la reacción sólo se dará por vía de la formación del epóxido se vería si es esta vía o la de la posición alílica la causante del lixiviado y de la relativamente baja estabilidad del catalizador Cu-MOF-74 en el medio de reacción.

### III. Justificación

La problemática ambiental se relaciona directamente, además de con el uso masivo de combustibles basados en fuentes fósiles, con los procesos químicos para la producción de ciertos compuestos de interés comercial y/o industrial. Uno de ellos es el benzaldehído que es obtenido en un proceso de alto gasto energético y con reactivos tóxicos. Actualmente se estudian varias alternativas para prevenir o disminuir el impacto ambiental de este tipo de síntesis; haciéndolas más eficientes, de bajo consumo de energía, utilizando reactivos menos tóxicos, etc. Por otra parte, la Química Verde plantea soluciones para llevar a cabo

---

[9] Díaz-García, *et al.*, *Crystal Growth & Design*, 2014, **14**, 2479-2487.

[10] Yao, *et al.*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, **394**, 57-65.

[11] Fu, *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2016, **299**, 135-141.

procesos ambientalmente amigables, considerando el uso de catalizadores como un punto clave ya que, al disminuir la energía de activación de la reacción, esta puede llevarse a cabo con un mayor rendimiento a menor temperatura y menor gasto de reactivos.

Además, el uso de la catálisis heterogénea en detrimento de la homogénea, facilita enormemente los procesos de separación y reutilización de los catalizadores. Los MOFs presentan una alta eficiencia como catalizadores en procesos redox y se han estudiado en reacciones de oxidación de olefinas por lo cual pueden ser de mucha utilidad para catalizar la oxidación del estireno. Varios metales divalentes se han probado como centros metálicos del MOF-74 en reacciones de oxidación, se ha observado que el Cu presenta una alta eficiencia. Para complementar la síntesis verde de la reacción, el catalizador (Cu-MOF-74) también puede sintetizarse en condiciones ambientales: temperatura ambiente y en disolventes verdes.

## IV. Marco teórico

### IV.1 Generalidades de estireno y benzaldehído

El estireno (Figura 1, izquierda) es un compuesto aromático. Su fórmula molecular es  $C_8H_8$ , la estructura simple es  $C_6H_5CH=CH_2$ , es incoloro con un aroma característico, y su punto de ebullición y densidad relativa a 1 atm son de  $145.2\text{ }^{\circ}C$  y 0.906 respectivamente. Debido a su baja polaridad es insoluble en agua, soluble en alcohol, éter, entre otros [12]. Por su sistema conjugado puede participar fácilmente en reacciones de oxidación y generar múltiples productos de reacción dependiendo del mecanismo seguido.

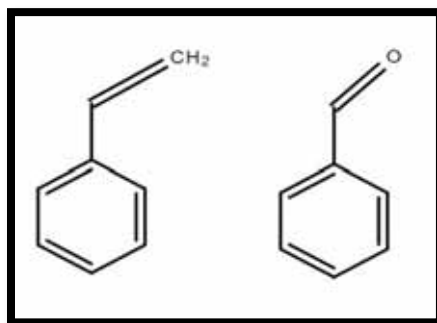


Figura 1. Estructuras químicas: Izquierda, estireno; derecha, benzaldehído.

Fue descubierto en 1827 como un resultado de la descarboxilación pirolítica de ácidos orgánicos de resinas naturales. A inicios de 1900 el estireno fue reconocido como una de las impurezas de los procesos industriales que utilizaban alquitrán de hulla y el craqueo del petróleo. La producción de estireno se genera a partir de la deshidrogenación catalítica de etilbenceno y consume el 50% de la capacidad mundial de benceno que, en forma de

---

[12] <https://www.chemicalbook.com/> Recuperado el 21/11/2017.

etilbenceno, es la base de la fabricación de estireno y es uno de los monómeros más importantes a nivel industrial [13].

El estireno se produce naturalmente en la savia de la familia *Styracaceae*, también en degradaciones naturales de los derivados de ácido cinámico y finalmente puede formarse mediante metabolismo microbiano a partir de ácidos hidroxicinámicos, cumárico, ferúlico y cafeico [14]. El monómero de estireno puede catalogarse como reactivo biodegradable por microorganismos en condiciones aeróbicas. El 97 y el 87% de estireno se degrada en 16 semanas, en un suelo de vertedero y en suelo arenoso respectivamente. En otros estudios de suelos se obtuvieron alrededor de 62% de biodegradación, a un ritmo de 2.3 a 4.3% por semana [14]. También se observó una degradación del 10 a 20% en 3 semanas con muestras de concentración de 1 ppm de estireno considerando que los microorganismos indígenas necesitaron tiempo para adaptarse a este sustrato [15].

El benzaldehído (Figura 1, derecha) se presenta a temperatura ambiente como un líquido amarillo y presenta un olor a almendras. Presenta la fórmula molecular  $C_7H_6O$  o también  $C_6H_5CHO$ . A 1 atm presenta un punto de ebullición y una densidad relativa de 178.7 °C y 1.05 respectivamente. Presenta baja solubilidad en agua a temperatura ambiente ( $T_a$ ) [16]. Debido a que es un aldehído presenta una mayor polaridad que el estireno. Puede producirse en el metabolismo de ciertas plantas y ha sido detectado en más de 100 especies, así como su formación como producto de reacciones fotoquímicas en la atmósfera debido a la oxidación del tolueno [17].

El benzaldehído es uno de los aldehídos aromáticos más útiles a nivel industrial. Su principal uso es en síntesis orgánica, donde funge como materia prima para una gran cantidad de productos de interés químico, industria alimentaria, perfumería entre otras. Otro uso que se le suele dar es en la síntesis de otros aldehídos como cinamaldehído, alfa-metil cinamaldehído y el hexilcinamaldehído. Los procesos de principal interés en la industria para su síntesis son la hidrólisis de cloruro de becilideno y la oxidación de tolueno. Actualmente la oxidación con aire del tolueno es el principal método de obtención de benzaldehído a nivel mundial, pero el proceso requiere altas temperaturas y presiones, se obtienen bajos rendimientos ya que se generan varios subproductos [18].

#### IV.1.1 Estado del arte de síntesis de benzaldehído

En la Tabla 1 se presenta el estado del arte sobre síntesis de benzaldehído partiendo de diferentes reactivos. De manera general destaca el estireno, obteniendo diferentes conversiones y selectividades.

---

[13] Ellenhorn, *et al.*, *Medical Toxicology-Diagnosis and Treatment of Human Poisoning*, 1998, 956.

[14] Verscheren, *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. 4<sup>th</sup> ed., 2001, 1899.

[15] Fu y Alexander, *Environmental Science and Technology*, 1992, **26**, 1540-1544.

[16] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> Recuperado el 21/11/2017.

[17] H., *Phytochemistry*. Vol II. New York: Van Nostrand Reinhold, 1971, 1971.

[18] Satrio, *et al.*, *Chemical Engineering Journal*. 2001, **82**, 43-56.

<b>Tabla 1. Estado del arte de algunas síntesis de benzaldehído.</b>		
Investigador(es)	Año	Aporte
Mahamuni et al.	2006	Oxidaron alcohol bencílico con $\text{H}_2\text{O}_2$ empleando un catalizador homogéneo (ácido fosfotúngstico hidratado) y como disolvente cloruro de metilo, en ultrasonido por 125 minutos con una temperatura de baño de agua de 39 °C. Se obtuvo principalmente benzaldehído y ácido benzoico.
Chaudhari et al.	2008	Plantearon la oxidación de tolueno con bromuro de sodio, como oxidante ácido acético y como catalizador $\text{AlCl}_3$ y $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , en una autoclave por 4 horas y 140 °C, obteniendo 28% de conversión de tolueno y 49% de selectividad a benzaldehído.
Dhakshinamoorthy et al.	2011	Realizaron oxidación de varios grupos aromáticos entre ellos el estireno con un catalizador de Cu-MOF y TBHP como oxidante, en un sistema de reflujo a 75 °C por 24 horas con una conversión de 23.7% de estireno y una selectividad de 71% para óxido de estireno y 29% para benzaldehído.
Maurya et al.	2012	Oxidación de estireno y ciclohexeno con TBHP como oxidante, acetonitrilo como disolvente y con el catalizador $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{acpy-oap})\text{Cl}]$ , que fue encapsulado en nanocavidades de zeolitas tipo Y. La reacción se llevó a cabo a 80°C por 7 horas en un sistema de reflujo con una conversión de 60% y reportan al benzaldehído como único producto de la reacción.
Saux et al.	2012	Realizaron una oxidación de estireno con $\text{H}_2\text{O}_2$ , utilizando como catalizador una zeolita (CrZ17) y como disolvente acetonitrilo calentando en un reactor de 250 mL por 7 horas a 60 °C. Obteniendo una conversión del estireno de 52.5% y una selectividad al benzaldehído de 76.2%.
Sun et al.	2014	Llevaron a cabo la epoxidación del estireno con el MOF Cr-MIL-101 con varios oxidantes. Para la reacción en la que se usó $\text{H}_2\text{O}_2$ como oxidante por 4 horas a 80 °C, obteniendo una conversión de 96.3% de estireno y una selectividad de 91.1% para benzaldehído.
Valand et al.	2014	Oxidaron estireno con TBHP empleando un catalizador heterogéneo (10CuNiCoA) utilizando como disolvente acetonitrilo en un reactor de 2 bocas a reflujo durante 24 horas a una temperatura de 40 °C. Obteniendo una conversión de estireno de 73% y una selectividad para benzaldehído de 72%.
Yao et al.	2014	Realizaron la oxidación de estireno con TBHP, no se utilizó disolvente, se usó el Mn-MOF-74 como catalizador

		heterogéneo en un reactor de 250 mL calentado a 75 °C por 2 horas. Se obtuvo una conversión de estireno de 95% con una selectividad a benzaldehído de 55%.
Wang et al.	2015	Oxidación de estireno con TBHP como agente oxidante, disuelto en acetonitrilo, utilizando como catalizador Co(II)-MOF. La reacción se llevó a cabo a 60°C por 22 horas, se obtuvo una conversión del 99% y una selectividad a benzaldehído de 39%.
Zheng et al.	2015	Llevaron a cabo la oxidación de estireno en n-decano y dioxano con O <sub>2</sub> como agente oxidante, utilizando un catalizador de nanoparticulas de oro soportado en nanoesferas de sílice porosas. Con un tiempo de reacción de 9 horas a 100°C, se obtuvo una conversión de estireno de 37% y una selectividad de benzaldehído de 32.9%.
Fu et al.	2016	Propusieron la oxidación de estireno con O <sub>2</sub> como único agente oxidante, sin disolvente, utilizando diferentes catalizadores heterogéneos como Cu-MOF-74, Co-MOF-74, una mezcla de ambos entre otros. La reacción fue en un matraz de vidrio con un globo con oxígeno por 20 horas a 80°C para obtener una conversión del 0.6% y selectividad a benzaldehído de 100% con el Cu-MOF-74.
Ju et al.	2017	Oxidan estireno con TBHP como oxidante y una ftalocianina metálicas tetra-sustituida ([4α(OPh-t-Bu)ZnPc]) como catalizador en un sistema reflujo con DMF como disolvente de la reacción a 90°C durante 9 horas. Reportan una conversión de estireno del 68% y una selectividad para benzaldehído de 75.4%.
Lashanizadegan et al.	2017	Llevaron a cabo la oxidación de estireno en un sistema de reflujo a 80 °C, como agente oxidante TBHP, como disolvente acetonitrilo y como catalizador probaron 2 complejos metálicos, uno de cobre (II) y otro de cobalto (II). Obteniendo una conversión de 80.2% con una selectividad a benzaldehído de 43.2% en el primero y una conversión de 100% con selectividad de 63.5% hacia benzaldehído en el segundo catalizador.
Liu et al.	2017	Reportan la oxidación del estireno en un sistema de reflujo utilizando TBHP como agente oxidante con acetonitrilo como disolvente y como catalizador un nanocatalizador de oro (AuNCs), el sistema se calentó por 10 horas a 78 °C, obteniendo una conversión de 96.8% y una selectividad a benzaldehído de 59.6%.

Son diversas las propuestas de reacciones y cada una difiere un poco con el mecanismo de reacción que proponen para generar el benzaldehído a partir del estireno, considerando el artículo de Yao [10] proponen la reacción como se muestra en la Figura 2.

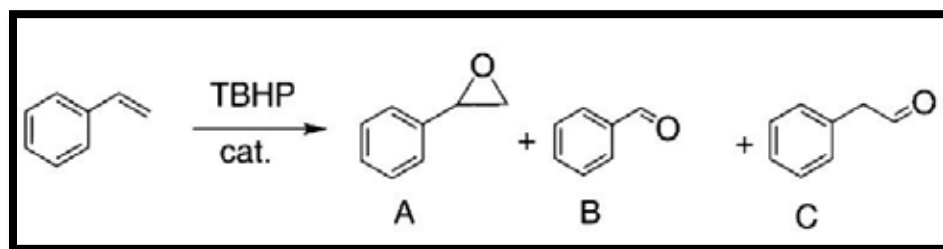


Figura 2. Esquema de reacción de la oxidación de estireno: A, óxido de estireno; B, benzaldehído; C, fenilacetaldehído.

De igual forma se sugiere un mecanismo de reacción vía radicales libres, donde se muestran los mismos productos de reacción de la Figura 2, como se muestra en la Figura 3.

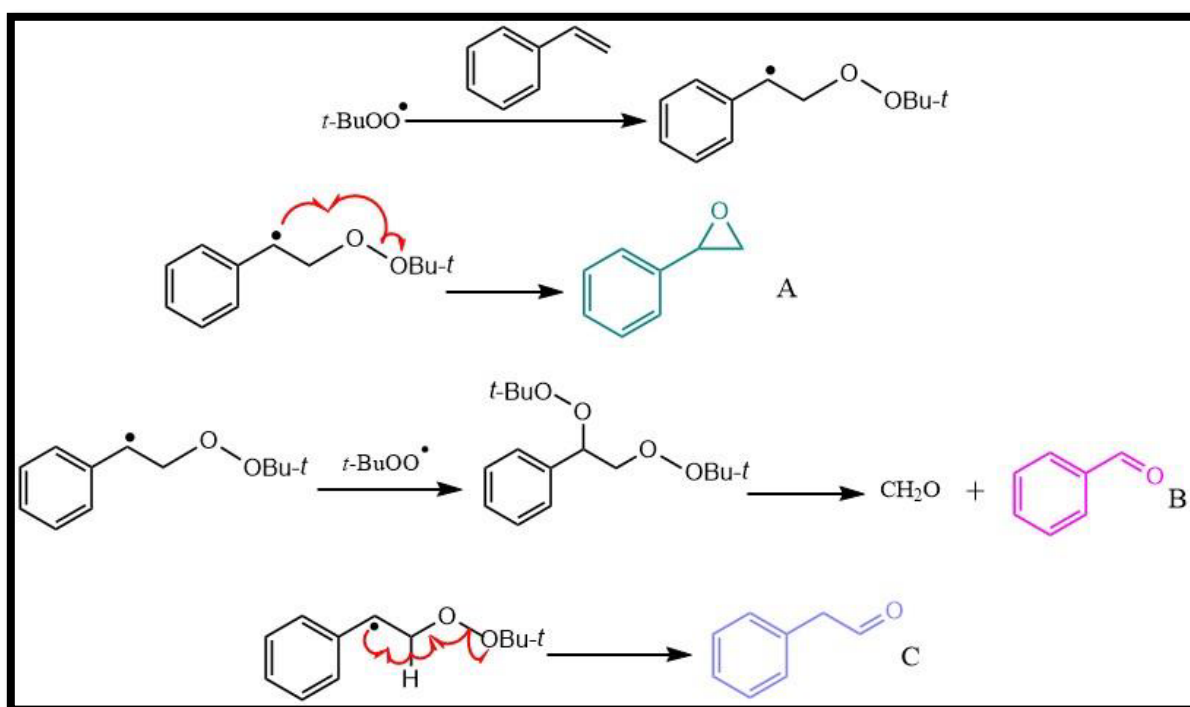


Figura 3. Mecanismo de reacción propuesto del estireno [10].

Como se puede observar se propone la formación de un intermediario con el TBHP, que posteriormente dará origen a cada uno de los principales productos de la reacción, en el caso del benzaldehído (producto B) será necesario contar con el doble de moles del oxidante por mol de producto y además se genera una molécula de formaldehído como subproducto.

[10] Yao Hong-Fei, *et al.*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, **394**, 57-65.



## IV.2 Química Verde

La Química Verde tiene como propósito el diseño de los productos químicos y procesos para reducir o eliminar el uso y generación de sustancias peligrosas, de forma que los procesos resulten amigables con el medio ambiente. El concepto de Química Verde fue planteado en publicaciones científicas por primera vez en 1998 por Anastas y Warner [19]. En los años posteriores se produjo la adopción internacional que dio lugar a la creación de cientos de programas e iniciativas gubernamentales sobre Química Verde en todo el mundo. Estos han jugado un papel significativo en el diseño sostenible, que busca la realización de procesos sin comprometer los recursos naturales y se minimice el deterioro del ambiente, pensando en las futuras generaciones.

Los Doce Principios de la Química Verde son criterios de diseño que proporcionan el marco para el diseño sostenible y se aplican a todos los aspectos del ciclo de vida del proceso de las materias primas utilizadas, para la eficacia y la seguridad de la transformación, la disminución de la toxicidad y biodegradabilidad de los productos y los reactivos utilizados. El diseño de los productos químicos más seguros y procesos sostenibles implica realizar un esfuerzo para reducir los peligros intrínsecos al mínimo y, por tanto, limitar el riesgo de accidentes y daños. Al reducir los riesgos directamente se reducen los peligros (como explosiones, inflamabilidad) en cada etapa del ciclo de vida del proceso y se ha demostrado que resulta económicamente rentable, además de un menor impacto ambiental [20].

### IV.2.1 Principios de la Química Verde

A continuación, se comentan cada uno de los doce principios de la química verde según los plantea Anastas y colaboradores [20]:

- 1) Prevención: Es mejor prevenir generar un residuo que tratarlo o eliminarlo después de haberlo generado.
- 2) Economía atómica: Los métodos de síntesis deberán diseñarse de tal forma que se incorporen al máximo, en el producto final, todos los sustratos usados en el proceso.
- 3) Síntesis químicas menos peligrosas: Los métodos de síntesis deberán ser diseñados para utilizar y generar sustancias que presenten baja o nula toxicidad, tanto para el ser humano, como para el ambiente.
- 4) Diseño de químicos seguros: Diseñar productos químicos con la misma eficacia y baja toxicidad.
- 5) Uso de disolventes seguros o auxiliares: Evitar el empleo de sustancias auxiliares como disolventes, reactivos de separación, etc., y en caso de ser empleados éstos deberán ser lo más inocuos posibles.

---

[19] Anastas P. T. y Warner T. C., *Green Chemistry: theory and practice*, 1998.

[20] Anastas P. T. y Eghbali Nicolas, *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**, 301-312.

- 6) Eficiencia energética: Los requerimientos energéticos de los procesos químicos se catalogan por su impacto económico y al medioambiente; por lo tanto, se sugiere llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambiente.
- 7) Uso de materias primas renovables: La materia prima debe ser perfectamente renovable en lugar de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.
- 8) Reducir derivados: Evitar el uso de grupos de bloqueo, de protección-desprotección o modificación temporal de los procesos fisicoquímicos, porque su empleo requiere reactivos adicionales y genera residuos.
- 9) Catálisis: Emplear catalizadores, lo más selectivos posible, de preferencia de origen natural.
- 10) Diseñar sustancias biodegradables: Productos que al final de su tiempo de vida útil no persistan en el medio ambiente.
- 11) Análisis de tiempo real: Metodologías analíticas necesarias en el momento del proceso para un seguimiento y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.
- 12) Químicos seguros para prevenir accidentes: Las sustancias y la forma de una sustancia usada en un proceso químico deberá ser elegida para reducir el riesgo de accidentes químicos.

#### IV.2.2 Método de medición “Estrella Verde”

Considerando los 12 principios de la química verde como cualitativos de forma general, como lo es la prevención de accidentes o el diseño de químicos seguros, se han desarrollado varios métodos para determinar “el verdor” de un proceso, considerando valores relativos para ciertos principios de la química verde que no pueden ser cuantificados de manera evidente. Bajo este contexto, la llamada “estrella verde” supone la generación de una gráfica en forma de radar para la evaluación y/o comparación entre procesos de interés. Se pueden considerar los principios de la Química Verde en los cuales se tenga mayores intereses y no considerar los que no son aplicables para el proceso, o en caso de una comparación éstos no impliquen una diferencia en el proceso. La evaluación es semicuantitativa y se consideran parámetros establecidos por Ribeiro [21] para asignar un valor del 1 al 3 en la evaluación final del proceso, donde el 3 representa un proceso más verde y el 1 todo lo contrario, en cada uno de los principios a considerar.

Para ejemplificar el uso de esta herramienta se compararán tres síntesis del benzaldehído reportadas en literatura a continuación:

##### ➤ Método de estrella verde para síntesis de benzaldehído

En la Tabla 2 se muestran tres metodologías, extraídas de la Tabla 1, para la síntesis del benzaldehído.

---

[21] Ribeiro, *et al.*, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2010, **3**, 149-159.

Tabla 2. Reactivos, condiciones y eficiencia de síntesis de benzaldehído.			
	Chaudhari et al., 2008	Saux et al., 2012	Yao et al., 2014
Reactivos	Tolueno y bromuro de sodio	Estireno	Estireno
Oxidante	O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno	TBHP
Catalizador	Acetato de manganeso y cloruro de aluminio	Zeolita modificada (CrZ17)	Mn-MOF-74
Disolvente	Ácido acético	Acetonitrilo	Sin disolvente
Condiciones de reacción	4 horas a 140 °C y 300 psi en autoclave de 300 mL	7 horas a 60 °C en un reactor de 250 mL	2 horas a 75 °C en un reactor de 250 mL
Conversión de reactivo	28%	52.54%	95%
Selectividad de benzaldehído	49%	76.23%	55%
Subproductos	Alcohol bencílico (31%) Ácido benzoico (30%)	Óxido de estireno Fenilacetaldehído	Óxido de estireno (38%) Fenilacetaldehído (7%)

Conociendo cada una de las síntesis se puede clasificar a cada compuesto, mediante fichas de seguridad [22], así como mediante información adicional para precisar sobre su biodegradabilidad y si es o no considerado renovable [23], que interviene en cada una (Tabla 3) y también darle un valor de forma que el 3 será el valor máximo para un compuesto poco verde y el 1 el máximo para un compuesto sumamente verde.

Tabla 3 Valoración de cada compuesto utilizado o generado en la síntesis de benzaldehído. Xi: irritante, Xn: perjudicial, T: tóxico, F: flamable.							
	Compuesto	Símbolo de peligro	Daños a la salud	Daño medioambiente	Riesgos químicos	Degradación	Renovable
Reactivo	Estireno	Xi	2	1	2	1	3
	Tolueno	T, F	3	2	3	2	3
	NaBr	Xi	2	1	1	2	3
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	T	2	1	1	1	3
	TBHP	Xi, F	2	2	2	2	3
Disolvente	Acetonitrilo	Xi, F	2	2	2	2	3
	Ácido acético	Xi	2	1	1	1	1
Producto	Benzaldehído	Xn	2	1	1	1	-
	Óxido de estireno	T, F	3	2	2	2	-
	Fenilacetaldehído	Xi	2	2	1	1	-
	Alcohol bencílico	Xn	2	1	1	1	-
	Ácido benzoico	Xn	2	1	1	1	-

[22] <https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/search/> Recuperado el 21/11/2017.

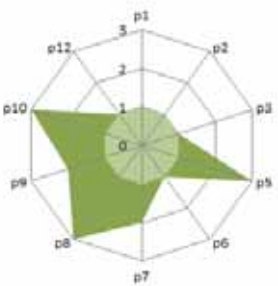


[23] <https://www.nlm.nih.gov/> Recuperado el 21/11/2017.

Residuo	Estireno en disolución	Xi	2	1	2	1	-
	Tolueno en disolución	T	3	2	3	2	-
	Peróxido de hidrógeno diluido	Xi	1	1	1	1	-
	TBHP diluido	Xi	2	2	2	2	-
	Acetonitrilo diluido	Xi	2	2	2	2	-
	Ácido acético diluido	Xi	1	1	1	1	-

Los datos de la Tabla 3 son utilizados para evaluar cada uno de los reactivos y productos atendiendo a los principios de la Química Verde que se consideran más pertinentes y aplicarlos a los tres métodos de síntesis de benzaldehído presentados en la Tabla 2. Esos análisis se muestran en la Tabla 4, en donde el nivel de verdor máximo es 3 y el menor es 1, de forma que estos valores son inversos a los de la Tabla 3.

Tabla 4. Evaluación de los principios de la Química Verde para cada proceso.						
Principio	Chaudhari et al., 2008		Saux et al., 2012		Yao et al., 2014	
	Valor	Explicación	Valor	Explicación	Valor	Explicación
P1 Prevención de residuos	1	Tolueno en disolución: T Ácido acético diluido: Xi	2	Estireno en disolución: Xi Acetonitrilo diluido: Xi H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> diluido: Xi	2	Estireno en disolución: Xi TBHP diluido: Xi
P2 Economía atómica	1	72% de tolueno no reacciona, 2 subproductos	1	47.46% de Estireno no reacciona, 2 subproductos	2	5% de Estireno no reacciona, 2 subproductos
P3 Síntesis química menos peligrosa	1	Tolueno: T Ácido acético: Xi	1	Estireno: Xi Acetonitrilo: Xi Peróxido de hidrógeno: T	2	Estireno: Xi TBHP: Xi
P5 Disolventes no tóxicos o biodegradables	3	Ácido acético: Biodegradable	2	Acetonitrilo: Puede tratarse	3	Sin disolvente
P6 Eficiencia energética	1	140 °C por 4 horas	1	60 °C por 7 horas	2	75 °C por 2 horas
P7 Materias primas renovables	2	Tolueno: NR Ácido acético: R	1	Estireno: NR Acetonitrilo: NR Peróxido de hidrógeno: NR	1	Estireno: NR TBHP: NR
P8 Reducción de derivados	3	No es necesario grupos protectores	3	No es necesario grupos protectores	3	No es necesario grupos protectores
P9 Uso de catalizadores	2	AlCl <sub>3</sub> : Genera HCl Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> : Xi	3	CrZ17: Estable después de la reacción	3	Mn-MOF-74: Estable en más de 3 ciclos
P10 Productos biodegradables	3	Benzaldehído: si Alcohol bencílico: si Ac. Benzoico: si	2	Benzaldehído: si Óxido de estireno: Difícilmente Fenilacetaldehído: si	2	Benzaldehído: si Óxido de estireno: Difícilmente Fenilacetaldehído: si
P12 Disminución de accidentes	1	Tolueno: T,F Ácido acético: Xi	1	Estireno: Xi Acetonitrilo: F Peróxido de hidrógeno: T	2	Estireno: Xi TBHP: F
TOTAL		18		17		21

Finalmente se puede realizar la gráfica de radar de cada proceso y compararlas entre sí como se muestra en la Tabla 5, en la cual también se muestran otras determinaciones.

Tabla 5. Resultados de las síntesis de benzaldehído.			
	Chaudhari et al., 2008	Saux et al., 2012	Yao et al., 2014
Conversión	28%	53%	95%
E-Factor	36.15	2.515	3.4268
MI	39.07	4.22	6.76
EMR	2.56%	23.69%	14.8%
EA	70%	77%	55%
Energía (Wh)	E=(1350W)4h=5400 (100% de potencia)	E=(180W)(6h)(0.6)=648 (60% de potencia)	E=(180W)(2h)(0.75)=270 (75% de potencia)
Emisión de CO <sub>2</sub> por Wh	3.5305 Kg de CO <sub>2</sub>	0.4237 Kg de CO <sub>2</sub>	0.1765 Kg de CO <sub>2</sub>
Estrella verde			

A continuación, se muestran las fórmulas para los cálculos de algunos factores de la Tabla 5; en concreto, el Factor E (E – Factor), la masa intensiva (MI), eficiencia de la masa relativa (EMR) y la economía atómica (EA).

$$E - Factor = \frac{\text{masa de residuos}}{\text{masa de producto}}, MI = \frac{\text{masa de reactivos}}{\text{masa de productos}}, EMR = 100 \left( \frac{\text{mas de productos}}{\text{masa de reactivos}} \right),$$

$$EA = 100 \left( \frac{\text{peso molecular de producto}}{\text{peso molecular de reactivos}} \right)$$

Para determinar la cantidad de CO<sub>2</sub> que se emite por Wh se utiliza un factor de 6.538x10<sup>-4</sup> Kg de CO<sub>2</sub>/Wh que corresponde al generado en una termoeléctrica mexicana en promedio [24]. La cantidad de Wh se puede determinar a partir de la potencia que presentan las hojas técnicas de cada equipo. Como resultado de este análisis, considerando la gráfica de la Tabla 5, se observa que el proceso de Yao, *et al.* (2014) resulta el más verde aunado a que fue el que presentó menos emisiones de CO<sub>2</sub> de los tres.

[24] Comisión para la Cooperación Ambiental, *Emisiones atmosféricas de las centrales eléctricas en América del Norte*, 2011, 34.

#### IV.2.3 Comparación de olefinas para síntesis verde de benzaldehído

Con el fin de utilizar una olefina o grupo aromático más amigable para el medioambiente se compara el tolueno (Figura 4, izquierda), que es la materia prima más utilizada a nivel industrial para la síntesis del benzaldehído, con el estireno (Figura 4, centro). Son bien conocidas la toxicidad y la baja degradación en la naturaleza del tolueno, así como su alta inflamabilidad, elevado potencial cancerígeno, entre otras características peligrosas de este compuesto químico [25], por lo que se ha considerado la síntesis partiendo de otro compuesto aromático. El estireno y el alcohol bencílico (Figura 4, derecha) pueden utilizarse para sustituir al tolueno. El alcohol bencílico presenta menos riesgos y es el más amigable para el ambiente entre estas 3 olefinas, sin embargo, se ha encontrado que la mayor conversión se genera utilizando estireno, específicamente usando un M-MOF-74 como catalizador [10].

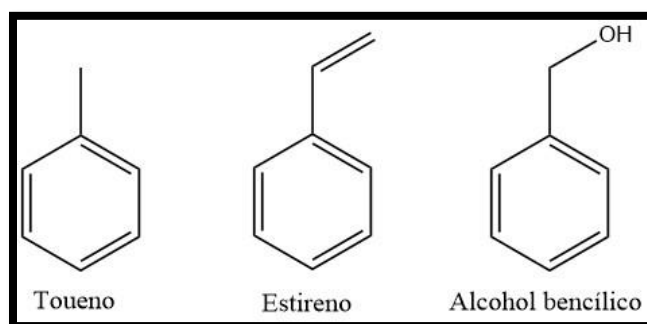


Figura 4. Estructuras químicas: Izquierda, tolueno; derecha, alcohol bencílico.

A pesar de que el estireno también presenta riesgos a la salud y no es amigable del todo al medio ambiente, sus consecuencias son mucho menores en comparación con el tolueno. El estireno que permanece en la tierra o el agua puede ser degradado por bacterias u otros microorganismos cuando la concentración es relativamente baja [26]. En caso de encontrarse en el aire reacciona fácilmente con los radicales hidroxilo y ozono, que lo oxida para producir formaldehído, benzaldehído, ácido benzoico, y trazas de ácido fórmico. La vida media resultante de su oxidación por el ozono se estima en al menos 9 horas. La oxidación con radicales hidroxilos produce benzaldehído, siendo la vida media estimada de esta oxidación de 3 horas. Se espera que el estireno en el agua tenga una vida media de 23.8 horas para su evaporación, asumiendo una profundidad de agua de 1 metro. Además, el estireno puede ser oxidado por algunos compuestos utilizados en los tratamientos de agua comunes [27].

[10] Yao, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, **394**, 57-65.

[25] EPA, *Toxicological Review of Toluene*, 2015, 27.

[26] Bouwer, et al., *Ground Water*, 1984, **22**, 433-440.

[27] EPA, *Locating and estimating air emissions from sources of styrene*, 1993.

## VI.2.4 Disolventes verdes

Una parte fundamental de una reacción o la síntesis de algún material es el disolvente (en caso de utilizarlo) ya que presenta importantes funciones en una reacción química: actúan como disipador de calor, reduce la viscosidad de una mezcla, mejora la transferencia de masa y puede hacer extracciones selectivas y separaciones. Han surgido numerosos estudios referentes a disolventes alternativos o también conocidos como “verdes” que tienen como objetivo minimizar el impacto ambiental derivado de su uso. La estimación de su carácter verde se puede hacer atendiendo a diferentes criterios como el método “medioambiente, salud y seguridad”, por sus siglas en inglés EHS, cuyo principal objetivo es la determinación de sustancias dañinas al medioambiente y de esta manera optar por las que sean biodegradables. Un análisis EHS de 26 disolventes orgánicos de gran uso industrial como en la investigación se muestra en la Figura 5, en la cual destaca el formaldehído como uno de los disolventes menos verdes y, por el contrario, el metanol, etanol y acetato de metilo como los disolventes más verdes [28].

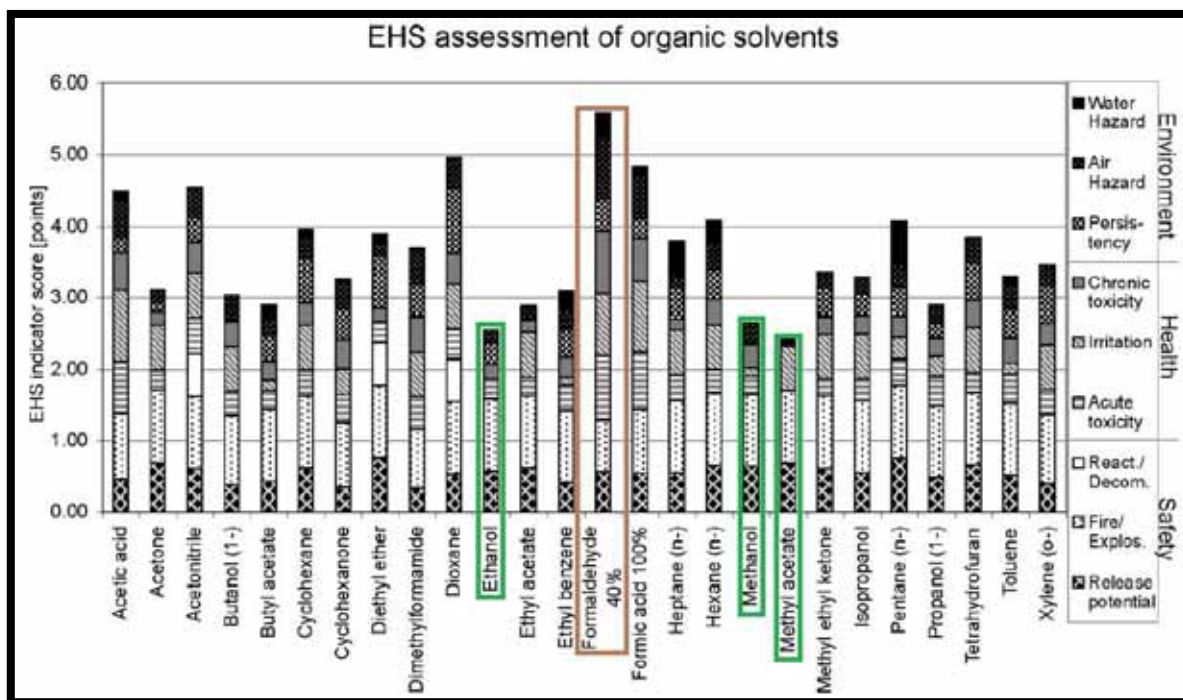


Figura 5. Análisis EHS de 26 compuestos orgánicos habitualmente usados como disolventes [28].

El interés por determinar cuál será el disolvente que genere menos residuos también tiene un interés económico y energético ya que gran parte de la energía en la industria química se usa para sus tratamientos. Otra metodología para seleccionar el disolvente más adecuado según nuestro proceso de interés, y así, generar menos residuos la propone Jessop [29] mediante el seguimiento de 4 aspectos:

[28] Capello, *et al.*, *Green Chemistry*, 2007, **9**, 927-934.

[29] Jessop, *Green Chemistry*, 2011, **13**, 1391-1398.



- Búsqueda por diagramas: Existen diagramas donde se plantean disolventes verdes con sus respectivas polaridades, próticos y apróticos, para facilitar su elección de acuerdo a las necesidades del experimento como se muestra en la Figura 6.

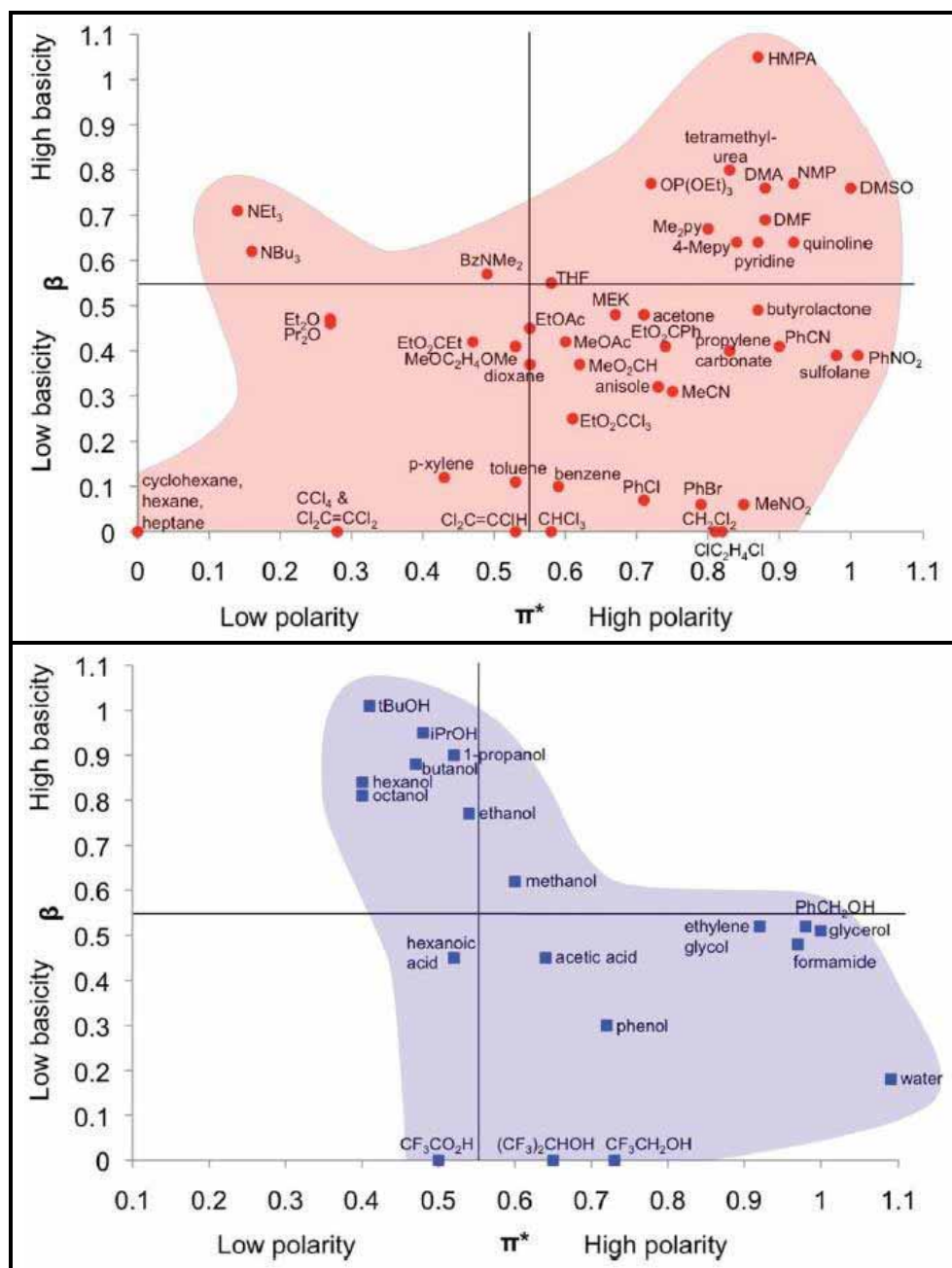


Figura 6. Superior: gráfica basicidad-polaridad de disolventes comúnmente utilizados, inferior: gráfica basicidad-polaridad de disolventes alternativos sugeridos [29].

[29] Jessop, *Green Chemistry*, 2011, **13**, 1391-1398.

- Identificar su grado de sostenibilidad: Se toma en cuenta la energía necesaria y/o la cantidad de CO<sub>2</sub> emitido para su fabricación, el número de pasos o procesos necesarios para su obtención y la biodegradabilidad del compuesto después de su utilización en la reacción.
- Facilidad de eliminación: Se refiere a la viabilidad de su separación y/o eliminación del medio de reacción en las condiciones finales.
- Eliminación por destilación: Idealmente el disolvente debe ser fácilmente separable por destilación sin tiempos largos ni temperaturas excesivas.

Con estos factores se puede comparar disolventes y optar por el más verde que contribuya con las características necesarias en la reacción, manteniendo la eficiencia de ésta. El sector farmacéutico puede tener diferentes criterios, en comparación con el industrial puramente químico, para establecer el verdor de un disolvente. Debido a la toxicidad, se considera altamente el grado de seguridad y el impacto ambiental mediante guías diseñadas para la química a pequeña escala y depende de la política de cada empresa la jerarquía que les da. Así, una farmacéutica puede considerar como verde un disolvente que otra compañía no lo considera. Las compañías farmacéuticas Pfizer, GSK y Sanofi idearon una calificación/recomendación de ciertos disolventes dependiendo su naturaleza química como se muestra en la Tabla 6 [30].

Tabla 6. Clasificación de disolventes por algunas compañías farmacéuticas [30]				
Clase	Disolvente	Conclusión		
		Pfizer	GSK	Sanofi
Alcoholes	<b>Metanol</b>	Preferente	Algunos problemas	Recomendado
	<b>Etanol</b>	Preferente	Algunos problemas	Recomendado
	1-Propanol	Preferente	Algunos problemas	Recomendado
	<i>i</i> -Propanol	Preferente	Algunos problemas	Recomendado
	1-Butanol	Preferente	Pocos problemas	Recomendado
	2-Butanol		Pocos problemas	Recomendado
	<i>t</i> -Butanol	Preferente	Algunos problemas	Sustitución preferente
	Etilenglicol	Utilizable		Sustitución preferente
	2-Metoxietanol		Mayores problemas	Sustitución requerida
Hidrocarburos	<i>n</i> -Pentano	Indeseable		Prohibido
	Hexano	Indeseable	Mayores problemas	Sustitución requerida
	Ciclohexano	Utilizable	Algunos problemas	Sustitución preferente
	Metilciclohexano	Utilizable		Sustitución preferente
	Heptano	Utilizable	Algunos problemas	Sustitución preferente
	Isooctano	Utilizable	Algunos problemas	
	Benceno	Indeseable	Mayores problemas	Prohibido
	Tolueno	Utilizable	Algunos problemas	Sustitución preferente
	Xileno	Utilizable	Algunos problemas	Sustitución preferente
Dipolar aprótico	DMSO	Utilizable	Algunos problemas	Sustitución preferente
	<b>Acetonitrilo</b>	Utilizable	Mayores problemas	Recomendado
	<b>DMF</b>	Indeseable	Mayores problemas	Sustitución requerida
	DMAc	Indeseable	Mayores problemas	Sustitución requerida

[30] Fergal, et al., *Sustainable Chemical Processes*, 2016, **4**, 1-24.

El disolvente requerido para la producción de benzaldehído a partir de estireno (compuesto no polar) con hidroperóxidos (compuestos polares) usando un catalizador híbrido orgánico-inorgánico (con partes polares y apolares), que es la que se va a estudiar en este proyecto, debería tener una polaridad intermedia, asumiendo que tanto el peróxido como el estireno deben alcanzar los centros activos del catalizador poroso.

Considerando las posibilidades, en cuanto a polaridad, de la Tabla 6 y con algunas comparaciones de disolventes en la reacción de benzaldehído [10], se propone al acetonitrilo como un disolvente, que, a pesar de no ser verde en su totalidad, alternativo para la síntesis debido a que la reacción parece dar una buena conversión y resulta más recomendable que, por ejemplo, la dimetilformamida (DMF). Por otra parte, resulta evidente que los alcoholes como el metanol o etanol son mucho menos perjudiciales que la DMF, que es el disolvente más habitual en la síntesis de los materiales MOF-74.

### IV.3 Catálisis

#### IV.3.1 Fundamentos de catálisis

Es de suma importancia conocer la cinética química de cada proceso, así como los factores fundamentales que influyen en la velocidad de las reacciones. Debido a que en las reacciones se rompen y se forman enlaces, su velocidad depende de la naturaleza de los reactivos mismos. Hay, empero, cuatro factores que permiten modificar la velocidad con la que ocurren reacciones específicas:

- El estado físico de los reactivos. Para que reaccionen, es necesario que las moléculas de los reactivos se encuentren, choquen entre sí. Cuanto más fácilmente chocan las moléculas unas con otras, con tanta mayor rapidez reaccionan. La mayor parte de las reacciones que se estudian son homogéneas porque se llevan a cabo en fase gas o líquida. Si los reactivos están en fases diferentes, como cuando uno es un gas y otro un sólido, su área de contacto limita la reacción. Por tanto, las reacciones en las que intervienen sólidos tienden a avanzar más aprisa si se aumenta el área superficial del sólido. Los mismos principios se pueden aplicar a los catalizadores pues, si bien no participan en la ecuación global de la reacción, su participación es clave para la cinética del proceso. Por eso, en el caso de los catalizadores sólidos, su superficie específica es uno de los parámetros más demandados.
- La concentración de los reactivos. Casi todas las reacciones químicas se llevan a cabo con más rapidez si se aumenta la concentración de uno o más de los reactivos.
- La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción. La velocidad de las reacciones químicas aumenta con la temperatura. El aumento de temperatura incrementa la energía cinética de las moléculas. Al moverse con mayor rapidez, las moléculas chocan con más frecuencia y también con mayor energía, lo que origina velocidades mayores.

---

[10] Yao, *et al.*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, **394**, 57-65.

- La presencia de un catalizador. Los catalizadores son agentes que aumentan las velocidades de reacción sin transformarse ni participar en la ecuación global del proceso. Influyen en los tipos de colisiones (el mecanismo) que dan lugar a la reacción. Los catalizadores desempeñan un papel crucial en nuestra vida [31].

La *Unión Internacional de Química Pura y Aplicada* (IUPAC) define el catalizador como una sustancia que aumenta la velocidad de reacción sin modificar su equilibrio termodinámico [32]. Más del 90% de los procesos químicos actuales de refinación utilizan catalizadores, así como las industrias alimentarias, combustibles, plásticos, fibras sintéticas y muchos otros productos básicos. Las características básicas de un catalizador se mencionan a continuación:

- Actividad: Conversión rápida del reactivo bajo condiciones moderadas de reacción.
- Selectividad: Alta generación de productos deseados frente a subproductos.
- Estabilidad térmica y química: Capacidad de resistir la desactivación térmica y química bajo las condiciones de reacción.
- Reutilización: Capacidad de resistir la descomposición durante el proceso químico y posibilidad de recuperarse y reutilizarse.

Tanto el rendimiento como selectividad dependen del grado de conversión de la materia prima, que puede ser determinada por un balance de masa. La selectividad de una reacción se determina mediante la cantidad de cierto producto generado, éste proviene de la materia prima convertida. Mientras, el rendimiento, que es la cantidad de producto por cantidad de materia prima inicial, es determinado como la multiplicación de la selectividad por la conversión [33].

#### IV.3.2 Catálisis heterogénea

La catálisis puede llevarse a cabo en una sola fase o en diferentes, esto es, cuando dos o más reactivos se encuentran en diferentes estados de agregación durante la reacción. Debido a esto hay catalizadores homogéneos y heterogéneos. Un catalizador heterogéneo existe en una fase diferente a la que se encuentran las moléculas reaccionantes, por lo regular como un sólido en contacto ya sea con reactivos gaseosos o con reactivos en disolución líquida. Debido a que la reacción catalizada se lleva a cabo en la superficie, se suelen emplear métodos especiales para preparar los catalizadores de modo que tengan áreas superficiales muy grandes [31]. Aunque muchas síntesis hoy en día se llevan a cabo mediante catálisis homogénea, debido a que se encuentra toda la mezcla de reacción en una sola fase, ésta presenta riesgos ambientales que se traducen en desventajas como se muestran a continuación:

---

[31] Brown, *et al.*, *Química la Ciencia central*, 9na ed. México: Pearson Educación, 2004, 557-559.

[32] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology Gold Book*, Version 2.3.3, 2014, 202.

[33] Lloyd, *Handbook of Industrial Catalysts*, Ney York: Springer, 2011, 2-8.

- Toxicidad, corrosividad y volatilidad de los catalizadores, tanto en la preparación, como en su manejo y su posterior eliminación.
- Es necesario tener concentraciones elevadas de catalizador (cantidades equimolares o superiores respecto a los reactivos).
- La separación del catalizador del medio de reacción es necesaria por fines económicos y ambientales. Estos procesos suelen consumir energía, más reactivos y en casos muy complejos se opta por generarlos como desechos.

Con la utilización de catalizadores heterogéneos, estas separaciones son mucho más sencillas con técnicas como centrifugación o filtración [34].

El paso inicial de la catálisis heterogénea es normalmente la adsorción de reactivos y ocurre muchas veces favorecida porque los átomos o iones de la superficie de un sólido son sumamente reactivos. A diferencia de otros átomos de la misma sustancia, suelen tener necesidades de valencia no satisfechas o tener tendencia a ceder/aceptar protones/electrones o a cambiar de estado de oxidación en presencia de reactivos susceptibles de oxidarse, reducirse, protonarse, etc.. La instauración de los átomos o iones superficiales permite enlazarse a las moléculas de la fase gaseosa o de disolución a la superficie del sólido. En la práctica, no todos los átomos o iones de la superficie son reactivos; puede haber diversas impurezas adsorbidas en la superficie, las cuales quizá ocupen muchos sitios potenciales de reacción y bloqueen la reacción subsiguiente. Los lugares donde las moléculas reaccionantes pueden ser adsorbidas se llaman sitios activos. El número de sitios activos por cantidad unitaria de catalizador depende de la naturaleza de éste, del método de preparación de éste y del tratamiento que se le dé antes de utilizarlo [31].

El mecanismo en el que actúa un catalizador heterogéneo sigue una secuencia de pasos como se muestra en la Figura 7.

---

[31] Brown, *et al.*, *Química la Ciencia central*, 9na ed. México: Pearson Educación, 2004, 557-559.

[34] Llorente, 2017, *Síntesis y aplicación catalítica de materiales MOF en reacciones de química fina*, Universidad Rey Juan Carlos.

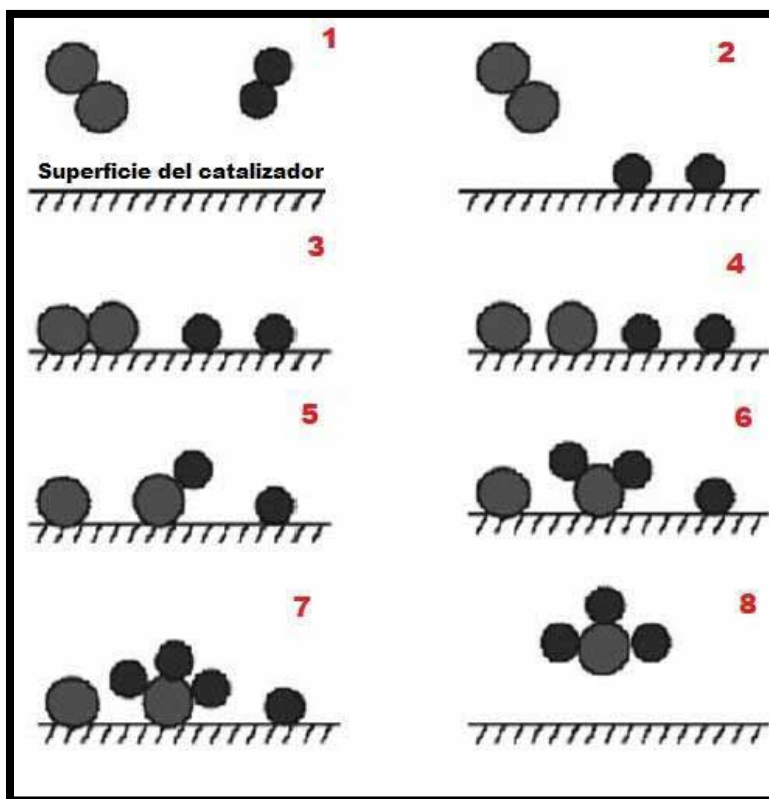


Figura 7. Pasos de una catálisis heterogénea [35].

Los pasos indicados en la Figura 7 se describen a continuación:

- 1) Aproximación de los reactivos a la superficie del catalizador o sitio activo.
- 2) Disociación de uno de los reactivos en la superficie del catalizador mediante quimisorción.
- 3) El 2do reactivo es fisisorbido en la superficie del catalizador.
- 4) Los átomos del segundo reactivo se disocian y quedan retenidos en la superficie.
- 5) Se generan los primeros enlaces entre los átomos del 1er y 2do reactivo.
- 6) Más átomos del 1er reactivo se combinan con los del 2do.
- 7) Se llega a un límite de formación de enlaces entre los átomos de cada reactivo.
- 8) La molécula resultante es desorbida de la superficie catalítica y regresada al medio.

En algunas reacciones, los pasos descritos pueden ser determinados experimentalmente mediante la técnica de espectroscopía fotoelectrónica, ya que se puede distinguir entre si los átomos existentes son parte de la superficie del catalizador o si pertenecen a una molécula adsorbida [35].

[35] Swathi y Sebastian, *Resonance*, 2008, **133**, 548-560.

## IV.4 Metal-Organic Frameworks

### IV.4.1 Generalidades de MOFs

Los polímeros de coordinación porosos (PCP) son materiales sólidos formados por una red extendida de iones metálicos coordinados a moléculas orgánicas multidentadas. Dentro de esta clase de materiales existen los metal-organic frameworks (MOF) que presentan cristalinidad, alta porosidad e interacciones fuertes del metal con el ligando principalmente [36]. La IUPAC define a los MOFs como polímeros de coordinación que presentan una red extendida en 2 o 3 dimensiones y son potencialmente porosos [37].

En la pasada década ha habido un gran crecimiento en cuanto a la síntesis, caracterización y estudio de estos materiales. Debido a su gran variabilidad de los metales y ligandos que pueden ser utilizados, se han sintetizado miles de compuestos cada año como se muestra en la Figura 8.

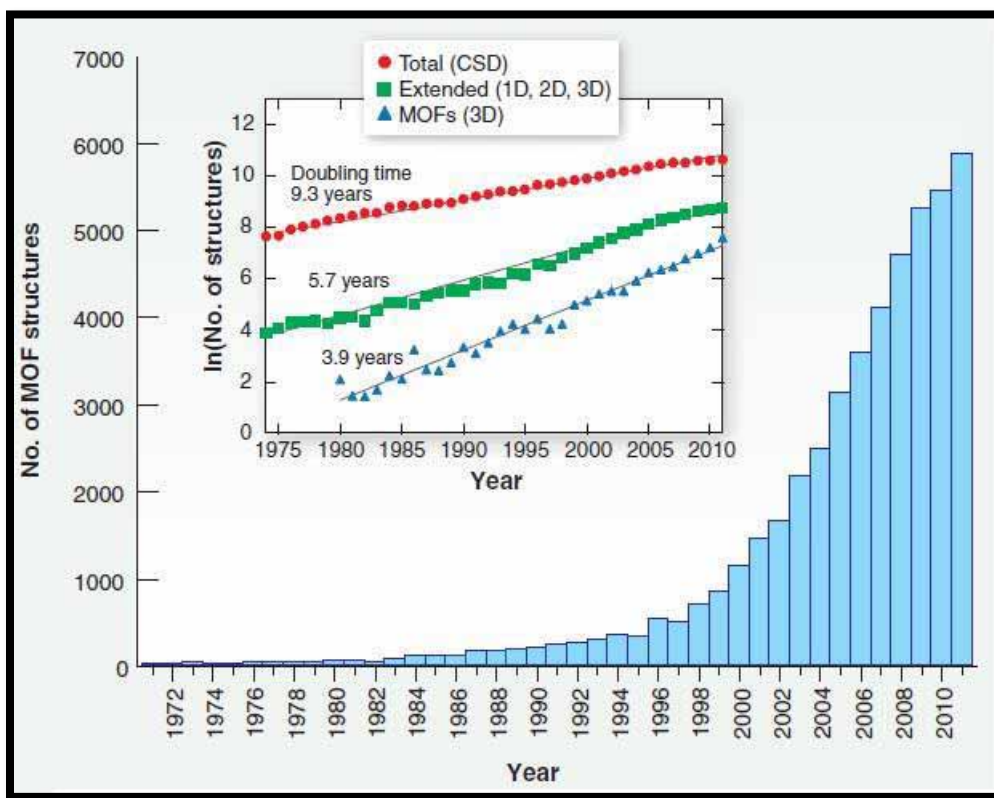


Figura 8. Estructuras de MOFs reportadas en Cambridge Structural Database (CSD), Furukawa, *et al.* (2013).

[36] Corma, *et al.*, *Chemical Reviews*, 2010, **110**, 4606-4655.

[37] Battem *et al.*, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 3001-3004.

Debido a su elevada porosidad los MOFs tienen un amplio rango de usos potenciales como el almacenamiento de gases, separación y catálisis. En particular, las aplicaciones en el área de energía como las pilas de combustible, supercondensadores y conversiones catalíticas los han convertido en objetos de un amplio estudio para su producción a escala industrial y su aplicación [38].

Los metales que se utilizan para sintetizar estos materiales son de estados de oxidación estables, como alcalinos, alcalino-térreos, metales de transición, metales de grupo principal y tierras raras. La parte orgánica suelen ser moléculas rígidas (como los sistemas aromáticos) ya que favorecen a la formación de MOFs cristalinos, con alta porosidad y estables, algunos ejemplos de estos ligandos se muestran en la Figura 9.

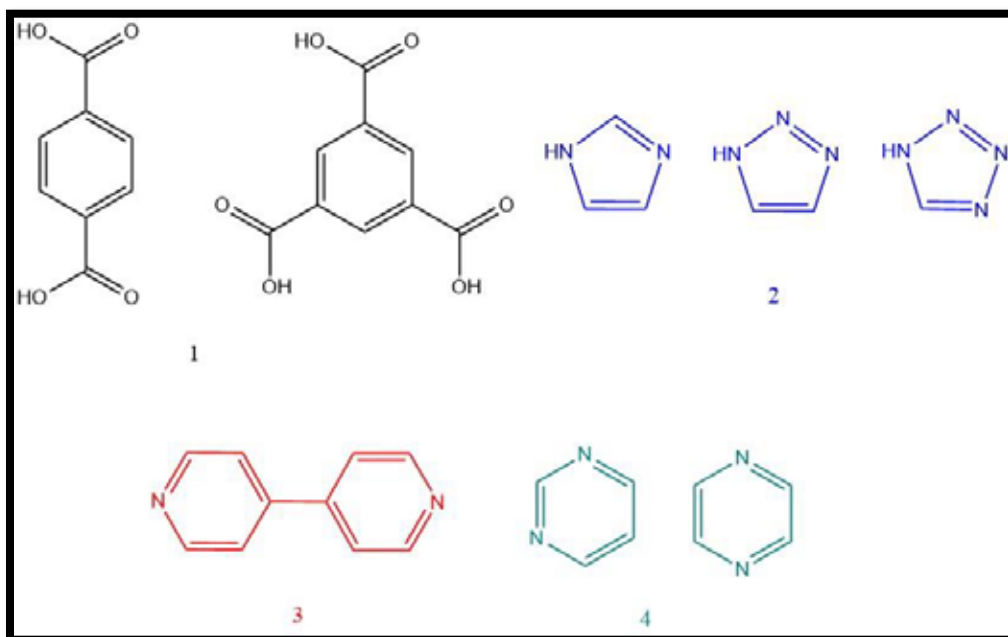


Figura 9. Algunos ligandos utilizados en síntesis de MOFs: 1, policarboxitalos aromáticos; 2, azoles; 3, bipyridina y 4, piridinas.

La naturaleza del disolvente, los ligandos, o la presencia de cationes y otras moléculas invitadas en la síntesis de MOF puede tener un efecto dramático en la estructura cristalina de material obtenido [36].

#### IV.4.2 Síntesis de MOFs

La síntesis se basa en un proceso donde se generan las uniones del metal con el ligando y es facilitado por un disolvente. Los métodos de síntesis pueden ser muy variados, como se muestra en la Figura 10. La mayoría de MOFs se sintetizan en fase líquida mezclando la disolución del metal con la del ligando. La elección del disolvente puede basarse en

[36] Corma, *et al.*, *Chemical Reviews*, 2010, **110**, 4606-4655.

[38] Furukawa, *et al.*, *American Association for the Advancement of Science*, 2013, **341**, 974.



diferentes aspectos tales como solubilidad de las especies químicas participantes (metal y ligando), temperatura del proceso o tipo de calentamiento.

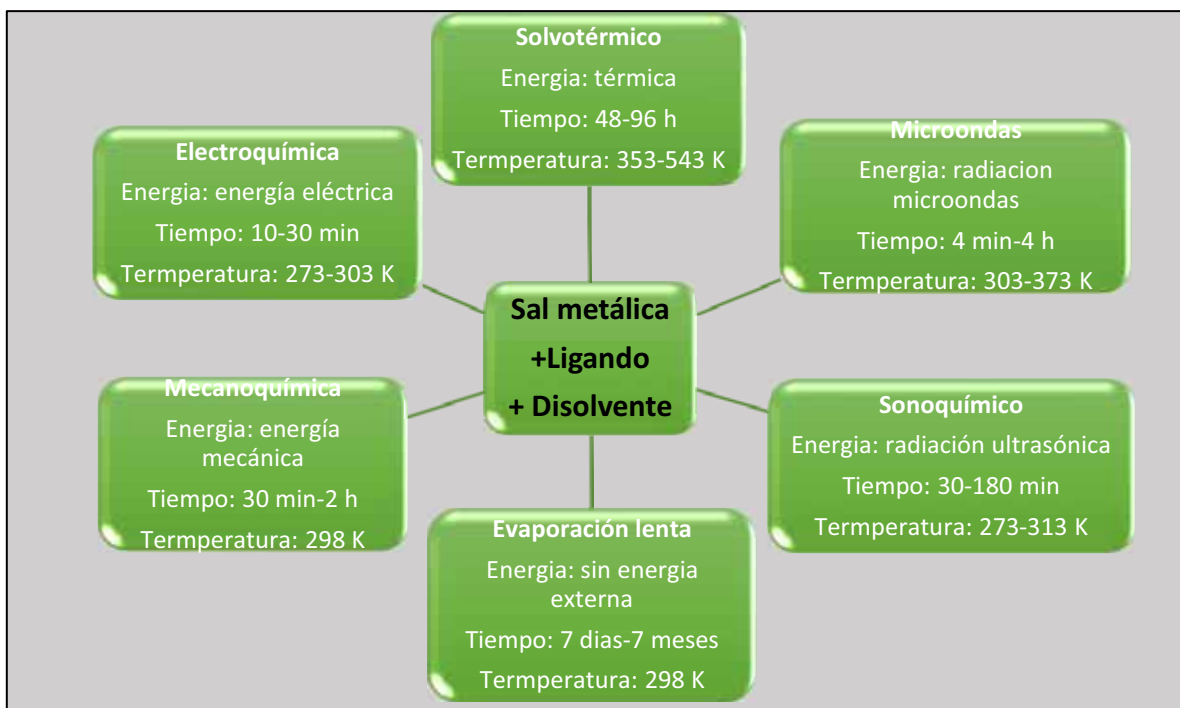


Figura 10. Descripción de los principales métodos de síntesis de MOFs.

Dey, *et al.* (2014) muestran la frecuencia del uso de estos métodos de síntesis (Figura 11), siendo evidente que la síntesis solvotérmica es la más utilizada.

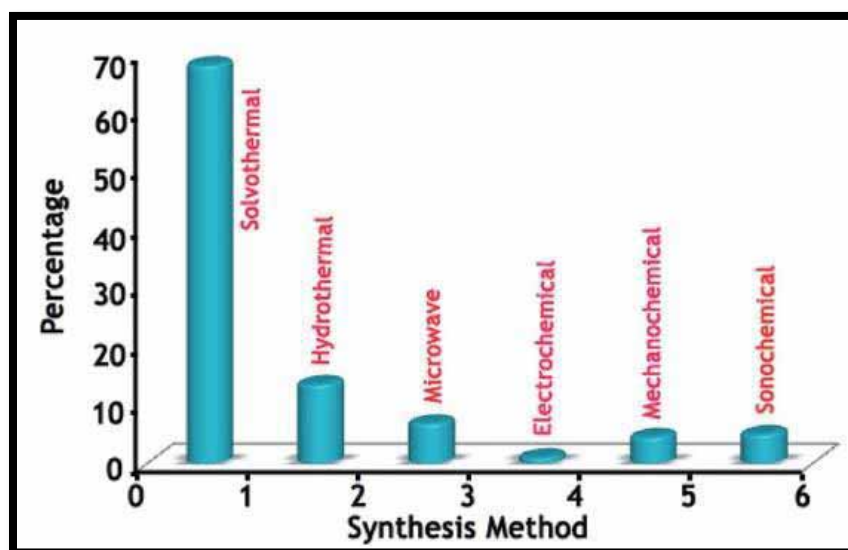


Figura 11. Frecuencia de usos de los principales métodos de síntesis de MOFs, [39].

[39] Dey, *et al.*, *Acta Crystallographica*, 2014, **B70**, 3-10.

Además de las síntesis en fase líquida se ha investigado la síntesis en fase sólida por la facilidad y velocidad, pero esta síntesis siempre se enfrenta a dificultades para obtener los cristales individuales y determinar su estructura [39].

#### IV.4.3 M-MOF-74

Uno de los MOFs de alto interés en química fina para procesos de adsorción y catálisis heterogénea es el MOF-74 (Figura 12), M/DOBDC,  $M_2(dhtp)$  o también llamados CPO-27 (Coordination Polymer Oslo). En este material M es un metal divalente como Co, Cu, Zn, Ni, Mn, entre otros, partiendo de una sal metálica (nitratos, acetatos, cloruros). Una de las ventajas de las sales metálicas de acetatos, respecto a la sostenibilidad del proceso, frente a las de nitratos, es la generación de subproductos menos perjudiciales para el medio ambiente, mientras que en disolución los acetatos generarán ácido acético y los nitratos ácido nítrico ( $HNO_3$ ).

El ligando orgánico es el 2,5-dioxido-1,4-bencecarboxalato (dobdc) o también partiendo del ácido 2,5 dihidroxitereftálico (dhtp). Su estructura se basa en la coordinación de los grupos carboxilos e hidroxilo, se forman barras helicoidales entre M-O-C para dar una estructura final de 3 dimensiones en forma de “panal de abeja” [40].

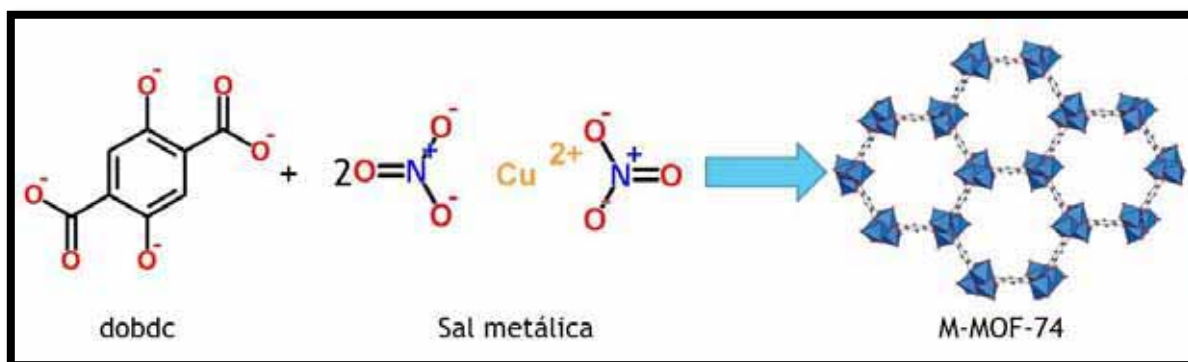


Figura 12. Proceso general de la formación de un M-MOF-74.

Sus aplicaciones como adsorbente son prometedoras en el almacenamiento de hidrógeno y captura de  $CO_2$ , así como separaciones de  $CO_2/CH_4/H_2$  e hidrocarburos, tanto en estudios computacionales como experimentales. Estas características se logran gracias a los sitios activos que son centros metálicos insaturados, los cuales se generan al evacuar el disolvente en el que se realizó la síntesis del material [41]. También se ha reportado que la capacidad de adsorción de  $H_2$  puede mejorarse al cambiar tipo de metal divalente o incluso en combinar más de uno en un MOF-74 bimetalico [42].

[39] Dey, et al., *Acta Crystallographica*, 2014, **B70**, 3-10.

[40] Rosi, et al., *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **127**, 1504-1518.

[41] Wu, et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, **180**, 114-122.

[42] Villajos, et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40**, 5346-5352.

Las principales técnicas utilizadas para la caracterización de estos materiales son la difracción de rayos X de polvos (PXRD), como se muestra en la Figura 13, en donde las señales más intensas se obtienen alrededor de  $6.7^\circ$  y  $11.7^\circ$  en  $2\theta$ : La intensidad relativa de esas dos señales puede variar dependiendo del metal divalente, del disolvente o del método de síntesis en general. Se puede usar para comparar una simulación de PXRD de una estructura cristalina del M-MOF-74 resuelta obtenida de literatura.

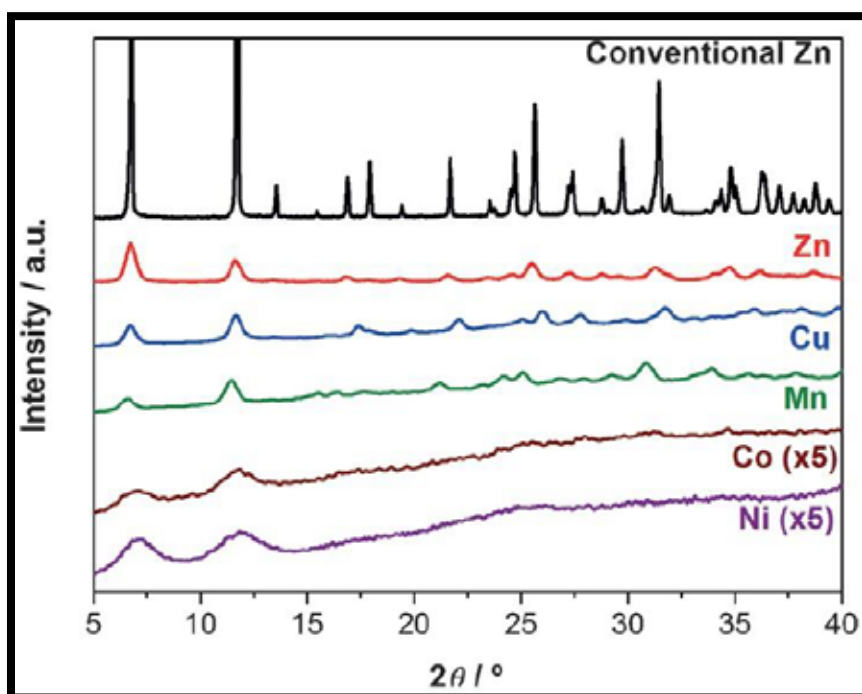


Figura 13. PXRD de MOFs-74, Ruano, *et al.* (2015).

#### IV.4.3.1 Aplicaciones de M-MOF-74

Las aplicaciones como catalizador heterogéneo son múltiples en diferentes tipos de reacciones. Se han reportado múltiples reacciones de oxidación de olefinas utilizando al MOF-74 como catalizador heterogéneo como se muestra en la Figura 14. Es muy común la utilización de *terc*-butil hidroperóxido en *n*-decano (TBHP) u oxígeno molecular como agente oxidante de estas reacciones.

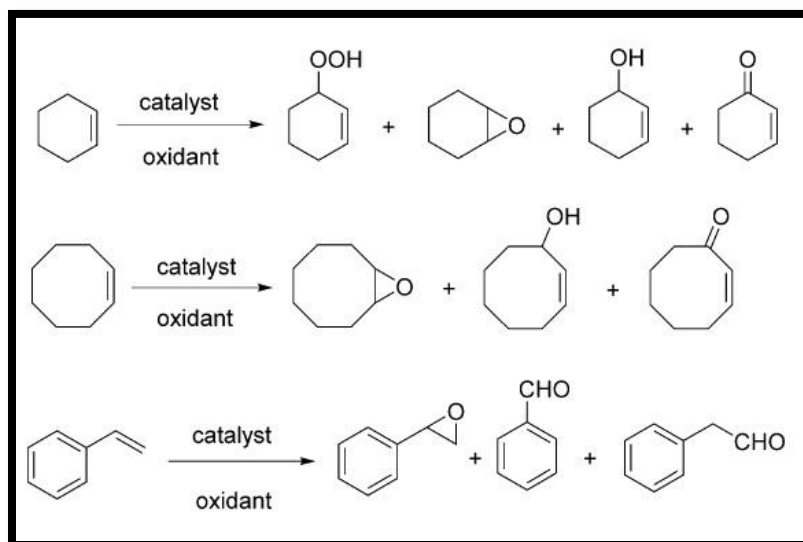


Figura 14. Esquema de reacción de oxidación de olefinas con M-MOF-74[43].

La forma en la que interactúan los sitios activos del metal en el material con el oxidante es mediante la formación de un complejo, que en el caso de los peróxidos es una especie M-O-O-R que posteriormente puede atacar a un doble enlace y dar pie a la formación de un epóxido que en muchos casos fungirá como un intermediario de reacción [43].

Se han probado MOFs, sintetizados a temperatura ambiente partiendo de distintos acetatos metálicos (Zn, Cu, Mn, Co y Ni), como catalizadores heterogéneos en la oxidación de ciclohexeno, utilizando como disolvente acetonitrilo y como agente oxidante el TBHP. La reacción presentó 2 mecanismos de reacción: ruptura heterolítica (generando la epoxidación) y heterolítica (radicalaria), resultando el Cu-MOF-74 el de mayor actividad en la primera y el Co-MOF-74 en la segunda. Los resultados sugieren que el rendimiento total de cada reacción está en función del área superficial de cada catalizador, resultando el Cu-MOF-74 el más activo, pero perdiendo su estructura después de la reacción [44] como se muestra en la Figura 15.

[43] Dhakshinamoorthy, *et al.*, *Chemistry A European Journal*, 2016, **22**, 8012-8024.

[44] Ruano, *et al.*, *ChemCatChem*, 2015, **4**, 674-681.

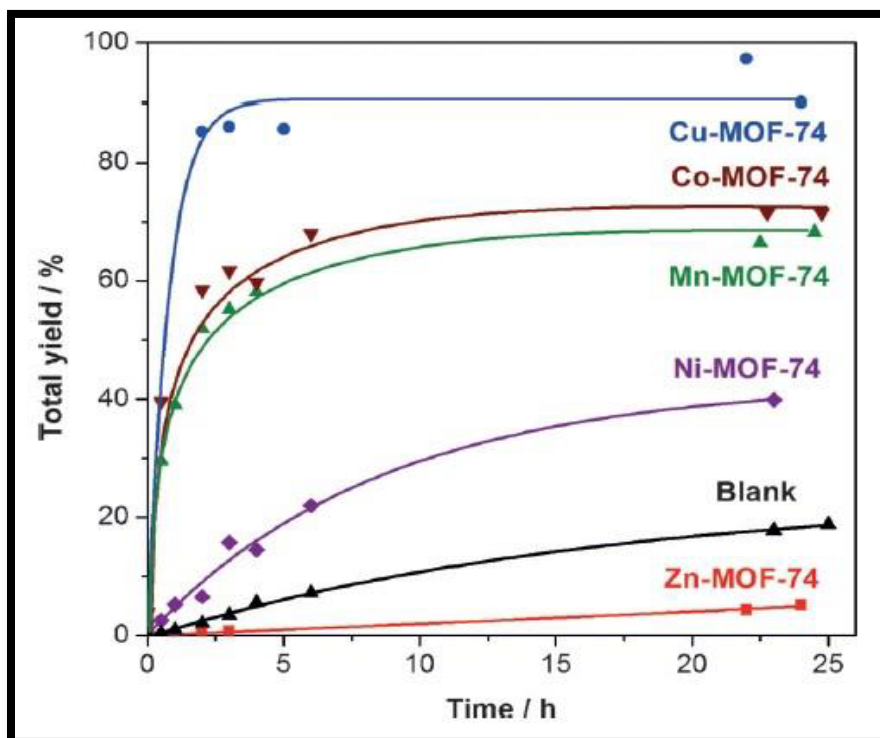


Figura 15. Cinética de la oxidación de ciclohexeno con diferentes MOFs-74, Ruano, *et al.* (2015).

También se han reportado múltiples trabajos de oxidación de estireno para la formación de benzaldehído utilizando estos catalizadores heterogéneos, en la mayoría de los casos sintetizados en condiciones solvotérmicas, con una gran variedad en las condiciones de reacción y así mismo en cuanto a los rendimientos y conversiones obtenidas como se reportó anteriormente en la sección IV.1.

#### IV.4.3.2 Síntesis de M-MOF-74

Una síntesis convencional, método solvotérmico, fue propuesta por Rosi, *et al.* (2004) en la que la fuente del metal fue nitrato de zinc (II) tetrahidratado y el ligando orgánico el ácido 2,5-dihidroxi-1,4-benzenodicarboxílico. Se agregó 0.019 g de la sal metálica y 0.053 g del ligando en una disolución mayormente compuesta por DMF y mínimamente con agua y 2-propanol, para mantener en calentamiento a 105 °C por 20 horas. Finalmente se lavó el sólido resultante con DMF y etanol [40].

Posteriormente se han generado muchos esfuerzos para hacer más verde este tipo de síntesis considerando puntos en contra de la Química Verde como el uso DMF, ya que presenta alta toxicidad, así como disminuir o eliminar el calentamiento para favorecer la nucleación del material. En la Tabla 7 se presenta una recopilación de metodologías donde se pueden observar alternativas a estos inconvenientes.

[40] Rosi, *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **127**, 1504-1518.

Tabla 7. Estado del arte de síntesis de MOF-74. Cada síntesis utiliza dhtp como ligando y un posterior lavado del sólido con el disolvente de síntesis.		
Autores	Año	Aportes
Tranchemontagne et al.	2008	Zn-MOF-74 a partir de acetato de zinc dihidratado y DMF como disolvente, mezclado por una noche a $T_a$ .
Botas et al.	2011	Zn-MOF-74 con nitrato de zinc disuelto en DMF y agua. En autoclave a 100 °C por 20 horas.
Sanz et al.	2012	Cu-MOF-74 con nitrato de cobre (II) en una mezcla de DMF con isopropanol (relación volumen 20:1) a 100°C por 18 horas.
Wu et al.	2013	Mg-MOF-74 a partir de nitrato de magnesio, mezcla de DMF, etanol y agua como disolventes. Se llevó a cabo una sonicación y por método de microondas.
Díaz y Sánchez.	2014	Cd-MOF-74 a partir de acetato de cadmio dihidratado, DMF como disolvente, tiempo de síntesis de 20 horas a 125 °C.
Díaz et al.	2014	M-MOF-74 (donde M=Zn, Ni, Co, Mn y Mg) partiendo de los respectivos acetatos metálicos, DMF como disolvente a $T_a$ .
Wang et al.	2014	MOF-74 mixtos de hasta 10 metales en el mismo material partiendo en su mayoría de nitratos de los respectivos metales, una mezcla de DMF, etanol y agua, como disolvente. La mezcla fue calentada a 120°C por 24 horas.
Yao et al.	2014	M-MOF-74 (donde M=Zn, Ni, Co, y Mg) fuente de metales fueron acetatos o nitratos del metal en cuestión, utilizando como disolvente el tetrahidrofurano (THF) y agua, condiciones solvotérmicas.
Maspoch et al.	2015	M-MOF-74 (donde M=Mg, Ni, Zn, Co y Cu) como disolvente una disolución básica con NaOH en agua a $T_a$ . El Cu-MOF-74 no logró formarse.
Nguyen et al.	2016	Cu-MOF-74 a partir de nitrato de cobre (II), DMF como disolvente, calentado a 85°C por 18 horas.
Zhang et al.	2016	Zn-MOF-74 con nitrato de zinc, DMF, isopropanol y agua como disolventes, calentado a 110 °C.
[Vornholt et al.	2017	M-MOF-74 (donde M=Mg, Ni, Zn, Co) a partir de acetatos de cada metal, con una disolución de metanol con NaOH como disolvente, agitación por 6 horas a $T_a$ .

Como se observa en la Tabla 7, existe una marcada evolución en cuanto a las síntesis de estos catalizadores, en particular Maspoch *et al.* (2015) presentan un gran acercamiento verde pero el Cu-MOF-74 no logró formarse. Resulta que hasta hoy no está reportada una síntesis a  $T_a$  del Cu-MOF-74 en la cual no se utilice un disolvente orgánico tóxico como el DMF.

Además, el uso del metanol como disolvente de síntesis del M-MOF-74 a temperatura ambiente aporta dos ventajas adicionales:

1. Todos los materiales MOF-74, independientemente del disolvente en el que se hayan preparado (agua, DMF, THF, etc.) se han de someter a una serie larga de lavados con metanol para facilitar la evacuación de sus poros bajo condiciones relativamente suaves. Es previsible que si el material M-MOF-74 se prepara en metanol este tratamiento de lavado se pueda acortar e incluso omitirse.
2. Puesto que las síntesis de M-MOF-74 son más bien una precipitación que una cristalización, no hay que favorecer los mecanismos de cristalización mediante la alteración de la composición química respecto a la estequiometría del MOF-74. En este sentido, la práctica totalidad de los procedimientos descritos en bibliografía para la preparación del MOF-74 usan un exceso de metal (normalmente una relación molar metal/ligando orgánico de 2.6) respecto al que se incorpora en el MOF-74 (relación molar de 2.0). Desde un punto de vista de sostenibilidad, el uso de una estequiometría adecuada es de gran ventaja, pues se evita un exceso de metal en las aguas madres de síntesis, especialmente considerando que el procedimiento de precipitación da muy altos rendimientos.

## V. Hipótesis

El desarrollo de una reacción verde para la síntesis de benzaldehído utilizando el catalizador Cu-MOF-74 permitirá disminuir la energía a la que comúnmente se lleva la reacción, así como minimizar la contaminación que provocan los residuos, que se generan en este tipo de procesos. La síntesis del catalizador Cu-MOF-74 a temperatura ambiente y en metanol, no sólo supondría un importante avance en términos de sostenibilidad de la síntesis de M-MOFs-74, sino que además al generar un material nanocristalino con alta superficie específica, facilitaría la difusión de los reactivos en la reacción, aumentando la velocidad de reacción y el retardo en la desactivación del catalizador.

## VI. Objetivos

### VI.1 Objetivo general

Obtención de benzaldehído por síntesis verde con un catalizador heterogéneo (Cu-MOF-74) preparado por distintos métodos y en condiciones sostenibles.

### VI.2 Objetivos específicos

- Sintetizar (a temperatura ambiente y en metanol) y caracterizar, mediante difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja de transmisión con transformada de Fourier (FTIR), isothermas de adsorción de N<sub>2</sub>, microscopía electrónica de barrido

(SEM) y análisis termogravimétrico (TGA), los MOFs-74 de Cu (II), Zn (II), Co (II) y Ni (II).

- Sintetizar (a  $T_a$  y en DMF) y caracterizar, mediante difracción de rayos X, FTIR, isotermas de adsorción de  $N_2$ , SEM y TGA, los MOFs-74 de Cu (II), Zn (II), Co (II) y Ni (II).
- Optimizar las condiciones de reacción (temperatura, tipo y cantidad de oxidante, y cantidad de catalizador) para la síntesis de benzaldehído utilizando el Cu-MOF-74 sintetizado en metanol como catalizador y cuantificar los productos por cromatografía de gases (CG).
- Caracterizar por difracción de rayos X cada M-MOF-74 posterior a la reacción de oxidación de estireno, para estudiar su estabilidad bajo las condiciones de reacción.
- Determinar qué M-MOF-74 genera mayor rendimiento para benzaldehído, mediante CG, en la oxidación de estireno.
- Llevar a cabo la reacción de oxidación en ciclohexeno y comparar la actividad de los M-MOF-74 de Cu, Co y Zn con respecto a la oxidación de estireno, cuantificando los productos por CG.
- Realizar un análisis verde con el método de “la estrella verde” comparando las diferentes síntesis de la reacción de oxidación de estireno, en condiciones óptimas, con una de literatura.
- Realizar un análisis verde con el método de “la estrella verde” comparando la síntesis del M-MOF-74 desarrollada en este trabajo con la síntesis convencional.

## VII. Metodología

### VII.1 Diseño de experimentos

#### VII.1.1 Síntesis de M-MOFs-74

Las condiciones de los procedimientos de síntesis llevados a cabo en este trabajo, tales como disolventes, temperatura, entre otros factores, se muestran en la Tabla 8.



Tabla 8. Variables en la síntesis de M-MOF-74. *Donde: M= metal; L= dhtp				
Metal	Disolvente	Condiciones	Relación molar (M:L)	Nombre de M-MOF-74
Cu	DMF	T <sub>a</sub> , 20 h	2.0:1.0	CuDR
Cu	Etanol	T <sub>a</sub> , 20 h	2.0:1.0	CuER
Cu	Metanol	T <sub>a</sub> , 20 h	2.0:1.0	CuMR
Cu	Metanol	120 °C, 18 h	2.0:1.0	CuMS
Zn	DMF	T <sub>a</sub> , 20 h	2.0:1.0	ZnDR
Zn	DMF	T <sub>a</sub> , 20 h	2.6:1.0	Zn2.6
Zn	Metanol	T <sub>a</sub> , 20 h	2.0:1.0	ZnMR
Zn	Metanol	120 °C, 18 h	2.0:1.0	ZnMS
Co	DMF	T <sub>a</sub> , 20 h	2.0:1.0	CoDR
Co	Metanol	T <sub>a</sub> , 20 h	2.0:1.0	CoMR
Ni	DMF	T <sub>a</sub> , 20 h	2.0:1.0	NiDR
Ni	Metanol	T <sub>a</sub> , 20 h	2.0:1.0	NiMR

## VII.1.2 Oxidación de estireno

### VII.1.2.1 Oxidación de estireno para medir en cromatografía en capa fina (CCF)

En la Tabla 9 se muestran los catalizadores y oxidantes para probar en la reacción de oxidación de estireno por CCF.

Tabla 9. Oxidantes y catalizadores empleados en la reacción sin disolvente.		
Catalizador	Oxidante	Reacción
HKUST-1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	SHP1
	TBHP	SHT1
Mn-MOF-74/DMF	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	SMnP1
Zn-MOF-74/DMF	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	SZnP1

### VII.1.2.2 Oxidación de estireno para medir cinética por CG

En la Tabla 10 se muestran las variables consideradas para optimizar la reacción de oxidación de estireno, como lo son: temperatura de reacción (T<sub>rx</sub>) y la temperatura de activación (T<sub>act</sub>), mediante CG, empleando acetonitrilo como disolvente.

Tabla 10. Variables a modificar para la optimización de la de oxidación de estireno.						
Catalizador	T <sub>rx</sub>	T <sub>act</sub>	Relación molar (Ox:estireno)	Relación peso (Cat:estireno)	Disolvente	Reacción
CuMR	45 °C	75 °C	TBHP (2:1)	1.0:10	Si	S1
CuMR	75 °C	75 °C	TBHP (2:1)	1.0:10	Si	S2
CuMR	95 °C	75 °C	TBHP (2:1)	1.0:10	Si	S3
CuMR	75 °C	150 °C	TBHP (2:1)	1.0:10	Si	S4
CuMR	75 °C	75 °C	TBHP (2:1)	1.0:10	No	S5
CuMR	75 °C	75 °C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2:1)	1.0:10	Si	S6
CuMR	75 °C	75 °C	TBHP (3:1)	1.0:10	Si	S7
CuMR	75 °C	75 °C	TBHP (1:1)	1.0:10	Si	S8
CuMR	75 °C	75 °C	TBHP (2:1)	0.0:10	Si	S9
CuMR	75 °C	75 °C	TBHP (2:1)	0.5:10	Si	S10
CuMR	75 °C	75 °C	TBHP (2:1)	1.5:10	Si	S11
CoMR	75 °C	75 °C	TBHP (2:1)	1.0:10	Si	S12
ZnMR	75 °C	75 °C	TBHP (2:1)	1.0:10	Si	S13

### VII.1.3 Oxidación de ciclohexeno

La Tabla 11 describe los catalizadores y T<sub>rx</sub> de la oxidación de ciclohexeno.

Tabla 11. Condiciones de T y tipos de catalizadores para la oxidación de ciclohexeno.		
Catalizador	T <sub>rx</sub>	Reacción
CuMR	40 °C	C1
CuMR	70 °C	C2
CoMR	70 °C	C3
ZnMR	70 °C	C4

## VII.2 Desarrollo experimental

### VII.2.1 Reactivos utilizados

#### Gases

- Aire grado cromatográfico.
- Helio grado cromatográfico.
- Hidrógeno grado cromatográfico.
- Nitrógeno grado cromatográfico.

#### Líquidos

- Acetato de etilo (Ac Et) grado reactivo (95%): CAS 141-78-6.
- Acetona grado HPCL (99.9%): CAS 67-64-1.

- Acetonitrilo (MeCN) grado reactivo (99.5%): CAS 75-05-8.
- Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado, 0.1 M en agua: CAS 7697-37-2.
- Agua desionizada.
- Benzaldehído reactivo analítico (99%): CAS 100-52-7.
- *terc*-Butil hidroperóxido en decano (TBHP), 5.0-6.0 M: CAS 75-91-2.
- Ciclohexeno grado reactivo analítico (99%): CAS 110-83-8.
- N,N-Dimetilformamida (DMF) grado reactivo (99.8%): CAS 200679-5.
- Etanol (EtOH) grado reactivo (99.5%): CAS 64-17-5.
- Estireno grado reactivo (98%): CAS 100-42-5.
- Hexano (Hex) grado reactivo (95%): CAS 203-777-6.
- Metanol (MeOH) grado reactivo (99.8%): CAS 67-56-1.
- Peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) grado reactivo (50% en agua): CAS 7722-84-1.
- Tolueno grado reactivo (99.5%): CAS 108-88-3.

### Sólidos

- Ácido 2,5-dihidroxitereftálico (dhtp), (98%): CAS 610-92-4.
- Acetato de cobalto (II) tetrahidratado (98%): CAS 6147-53-1.
- Acetato de cobre (II) monohidratado (98%): CAS 6046-93-1.
- Acetato de níquel (II) tetrahidratado (98%): CAS 6018-89-9.
- Acetato de zinc (II) dihidratado (98%): CAS 5970-45-6.
- Basolite C 300 (HKUST-1).
- Mn-MOF-74/DMF, muestra donada del Instituto de catálisis y petroquímica (ICP).
- Nitrato de cobre (II) trihidratado (99%): CAS 10031-43-3.
- Nitrato de zinc (II) tetrahidratado (98%): CAS 19154-53-3
- Silica en polvo.
- Zn-MOF-74/DMF, muestra donada de ICP.

### VII.2.2 Síntesis de CuDR, ZnDR, Zn<sub>2</sub>.6, CoDR y NiDR (DMF y T<sub>a</sub>)

En la Figura 16 se esquematiza de forma muy general el procedimiento de síntesis a seguir, omitiendo la parte de calentamiento en caso de los M-MOF's-74 en condiciones solvotérmicas.

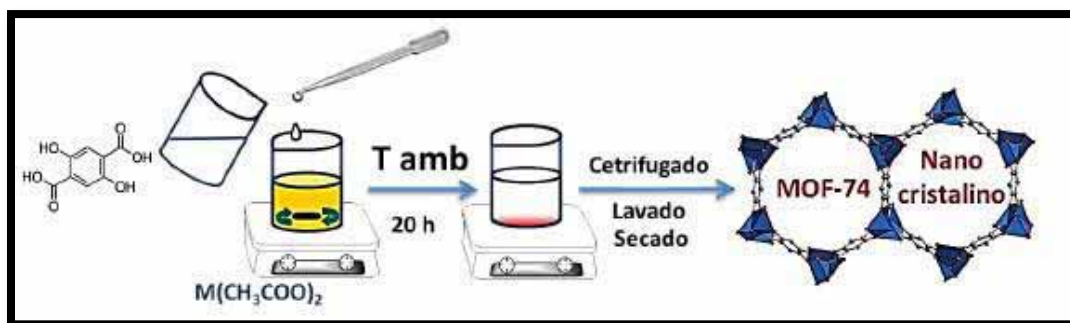


Figura 16. Procedimiento general de la síntesis de M-MOF-74 a T<sub>a</sub>.

La síntesis se lleva a cabo preparando 2 disoluciones con las cantidades mostradas en la Tabla 12, una del ligando (dhtp) y otra de la sal metálica (acetato), para posteriormente mezclarlas como se describe en los pasos siguientes.

Tabla 12. Cantidades de ligante, disolvente y metal para la síntesis de MOF-74 en DMF.			
	Reactivos	mmol	m (g)
Disolución 1	M(acet) <sub>2</sub> *XH <sub>2</sub> O	2.00	-
	DMF	136.82	10.00
Disolución 2	dhtp	1.00	0.200
	DMF	136.82	10.00

Con la Tabla 12 se determinan las siguientes relaciones molares de reactivos y disolvente: (M/dhtp/DMF) 2.0: 1.0: 274.

Con las disoluciones 1 y 2, se siguen los siguientes pasos.

- 1) Cada mezcla de la Tabla 12 se mantiene en agitación hasta alcanzar una disolución (aproximadamente 10 min).
- 2) Agregar gota a gota, en un tiempo total de 5 a 10 min, la disolución 2 a la disolución 1 sin detener la agitación, observando la formación de precipitado y cambio de color dependiendo el metal utilizado.
- 3) Agitar la mezcla por 20 horas a temperatura ambiente y tapada.
- 4) Centrifugar la mezcla a 10,000 rpm por 5 minutos, decantado el disolvente y recuperando el sólido.
- 5) Lavar con 10 mL de DMF, posteriormente resuspender el sólido.
- 6) Centrifugar de nuevo la mezcla como en el paso 4.
- 7) Lavar de nuevo hasta un total de 3 veces con DMF.
- 8) Repetir los pasos 4 y 5, sustituyendo la DMF por metanol, hasta realizar 2 lavados con metanol.
- 9) Tomar alícuota para PXRD.
- 10) Sumergir el sólido recuperado en 10 mL de metanol por 6 días, cambiando el metanol por metanol fresco cada 2 días mediante centrifugación y resuspensión.
- 11) Recolectar la muestra en un vial/frasco previamente pesado, secarla y determinar rendimiento.

\*La síntesis de Zn<sub>2.6</sub> se realiza de la misma forma que los pasos anteriores, pero cambiando el número de moles de acetato de zinc (II) dihidratado de la Tabla 12, de 2.0 a 2.6.

### VII.2.3 Síntesis de CoMR, CuMR, NiMR y ZnMR (metanol y T<sub>a</sub>)

En la Tabla 13, se muestran las cantidades de reactivos en cada disolución para la síntesis de los MOFs a T<sub>a</sub> y en metanol.

Tabla 13. Cantidades de ligante, disolvente y sal metálica para la síntesis de MOFs en metanol.			
	Reactivos	mmol	m (g)
Disolución 1	M(acet) <sub>2</sub> *XH <sub>2</sub> O	2.00	-
	Metanol	136.82	3.33
Disolución 2	dhtp	1.00	0.200
	Metanol	136.82	6.67

Con la Tabla 13 se proponen las siguientes relaciones molares de reactivos y disolvente: (M/dhtp/metanol) 2.0: 1.0: 312.

La metodología y temperatura son las mismas que en la sección VII.2.1 con la diferencia de sustituir el DMF por el metanol y en el caso de los lavados fueron todos con metanol (5 en total).

\*La síntesis de CuER se realiza de la misma forma que los pasos anteriores, pero cambiando el metanol por etanol.

#### VII.2.4 Síntesis de CuMS y ZnMS (metanol y condiciones solvotérmicas)

La metodología es la misma que en la sección VII.2.2, realizando los siguientes cambios:

- La sal metálica empleada para las síntesis es nitrato del metal correspondiente.
- La mezcla de disolución 1 con 2 se transfiere a un teflón que será cerrado en autoclave y se someterá a calentamiento a 120 °C en una estufa por 18 horas, posteriormente se enfriará a T<sub>a</sub>.

#### VII.2.5 Activación del catalizador

A continuación, se describe el procedimiento general para la activación del M-MOF-74, previo a una reacción, ya sea de oxidación de ciclohexeno o estireno.

- 1) Centrifugar el catalizador a 5,000 rpm por 5 min.
- 2) Decantar y secar el sólido a 60 °C por 2 horas.
- 3) Pesar en matraz de 50 mL de 2 o 3 bocas totalmente sellado (con septum y una barra magnética dentro) la cantidad de catalizador según el diseño de la reacción.
- 4) Colocar un sistema de reflujo con el matraz en un baño de aceite o silicona
- 5) Calentar a la temperatura de activación. Para la reacción de estireno: siguiendo la Tabla 10 por 1 hora con vacío. Para la reacción de ciclohexeno a 150 °C por una noche con flujo de N<sub>2</sub>.
- 6) Disminuir la temperatura del baño de aceite hasta T<sub>a</sub> sin quitar el vacío.

- 7) Una vez alcanzada la  $T_a$ , quitar el vacío y generar una atmósfera de  $N_2$ , inyectando mediante un globo  $N_2$  al matraz.

\* Los pasos 1 y 2 pueden sustituirse por una filtración en un filtro de vidrio con vacío.

\* El catalizador HKUST-1 también se ha activado con este tratamiento.

## VII.2.6 Reacción de oxidación de olefinas

### VII.2.6.1 Procedimiento general para las reacciones de oxidación de olefinas

Para cada reacción de oxidación, tanto estireno como ciclohexeno, los reactivos se agregan con jeringas al matraz ya que el sistema está cerrado por completo, a continuación, se describen los pasos a seguir para llevar a cabo esta reacción:

- 1) Después de seguir el protocolo de activación del catalizador (sección VII.2.4). Retirar la jeringa con la que se suministró  $N_2$ , mantener el sistema en agitación moderada y con el sistema de condensación activo en cada etapa.
- 2) Pesar cada jeringa con el reactivo a agregar.
- 3) Agregar los reactivos en el siguiente orden: primero la olefina, posteriormente el oxidante y al final el disolvente.
- 4) Iniciar calentamiento hasta llegar a la temperatura de reacción.
- 5) Volver a pesar cada jeringa para determinar la cantidad de cada reactivo/disolvente agregado al sistema por diferencia de peso.
- 6) Tomar la primera alícuota (este será el tiempo 0) de 0.2 mL con una jeringa larga y guardar en un vial que será sellado y mantenido en refrigeración hasta su medición.
- 7) Tomar alícuotas según el tiempo indicado en cada metodología, de la misma forma que el paso anterior.
- 8) Al finalizar el tiempo de reacción, disminuir la temperatura y cuando ésta llegue a menos de 35 °C retirar el matraz del sistema de reflujo.
- 9) Filtrar a vacío o centrifugar la mezcla de reacción, recuperar el catalizador y secarlo (con el mismo vacío o un calentamiento de 60 °C por 1 hora)
- 10) Pesar el catalizador y almacenar la mezcla de reacción.

### VII.2.6.2 Reacción de oxidación de estireno para cromatografía en capa fina

En la Tabla 14 se muestran las cantidades de reactivos a utilizar para esta reacción.

Tabla 14. Cantidades de reactivos para la oxidación de estireno para CCF.		
Reactivo	m (g)	mmol
Estireno	2.2	21.12
Oxidante		63.37
Catalizador	0.03	

- 1) Seguir el procedimiento general para las reacciones de oxidación de olefinas, omitiendo el paso siete y la alícuota tomada en el 6to se utilizará para correr una placa.
- 2) Determinar las cantidades óptimas de hexano y acetato de etilo en una mezcla para separar eficientemente los estándares de estireno y benzaldehído utilizando la técnica de CCF y revelando con una lámpara de UV.
- 3) Correr la alícuota obtenida a tiempo 0 de la reacción y la de la final de la mezcla en CCF con la mezcla óptima de hexano/acetato de etilo y revelarla con una lámpara de UV.

#### VII.2.6.3 Reacción de oxidación de estireno para cromatografía de gases

Realizar la reacción siguiendo el procedimiento general para las reacciones de oxidación de olefinas. Tomando alícuotas para CG, después de tiempo 0 ( $t_0$ ), a: 20 min, 40 min, 1 h, 90 min, 2 h, 3 h y 4 h.

\*En caso de la reacción S5 sólo se tomará una alícuota a  $t_0$  y al final de la reacción.

La cantidad de estireno que se agregará es de 5 mmol (0.52g) y 10 mL de acetonitrilo, en caso de usar disolvente, los demás reactivos se agregarán según la Tabla 10.

#### VII.2.7 Reacción de oxidación de ciclohexeno

Realizar la reacción siguiendo el procedimiento general para las reacciones de oxidación de olefinas, se agregará el tolueno después del ciclohexeno. Tomando alícuotas para CG, después de  $t_0$ , 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 21 h y 24 h.

En la Tabla 15 se reportan las cantidades de reactivos a utilizar.

Tabla 15. Cantidades de reactivos a utilizar para la oxidación de ciclohexeno.		
Reactivo	m (g)	mmol
Ciclohexeno	0.50	6.09
Tolueno	0.050	0.54
TBHP	1.01	6.70
Acetonitrilo	7.50	182.62
Catalizador	0.050	-

#### VII.2.8 Curva de calibración de estireno y benzaldehído

Realizar las curvas de calibración de acuerdo a la concentración inicial esperada del estireno al inicio de la reacción, de tal forma que ésta quede aproximadamente a la mitad de los valores de la curva de calibración. En cuanto al benzaldehído, se considera como límite

superior la concentración inicial de estireno, debido a que es lo máximo que se podría llegar a obtener.

Preparar dos disoluciones stock en acetonitrilo, una de estireno 1 M (SE) y otra de benzaldehído 0.75 M (SB). Utilizando SE y SB se prepararán siete mezclas, aforando a 10 mL con acetonitrilo, cada una con la concentración de estireno y benzaldehído que se indica en la Tabla 16.

Tabla 16. Concentraciones para la curva de calibración de estireno y benzaldehído.		
Mezcla	Concentración (M)	
	Estireno	Benzaldehído
Scc0	0.05	0.50
Scc1	0.10	0.40
Scc2	0.20	0.30
Scc3	0.30	0.25
Scc4	0.40	0.20
Scc5	0.50	0.10
Scc6	0.60	0.05

### VII.3 Técnicas de caracterización y cuantificación

1) Difracción de rayos X de polvo (PDRX): en un difractómetro Philips X'PERT y en un Rigaku ultima IV, con una lámpara de cobre cada uno, de 5 a 50° en 2θ con paso de 0.02° y una velocidad de 1°/min. Se usó para determinar las fases y la pureza de cada material, previamente seco y molido. Realizado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid del CSIC y en el Instituto de Materiales de la UNAM.

2) Análisis de isoterma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub>: a 77K y un vacío de 10<sup>-3</sup> bar, en un equipo Micromeritics ASAP 2020, con una activación por 18 horas a 150 °C de la muestra previamente seca y molido. Se usó para determinar el área superficial mediante el método BET, estimar el volumen de poro y la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido por meso y microporo. Realizado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid del CSIC.

3) Microscopía electrónica de barrido (SEM): con un equipo Philips XL 30 SEM de alta resolución con filamento de tungsteno. Se usó para determinar la morfología y tamaño de cristal y de partícula del material. Realizado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid del CSIC.

4) Espectroscopía infrarroja de transmisión con transformada de Fourier (FTIR): con un equipo Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR y adaptador de sólidos PikeGladi ATR de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Se usó para la determinación de: los grupos funcionales del ligando, disolventes y las



interacciones principalmente de los carboxilatos con los centros metálicos. Realizado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid del CSIC.

5) Espectroscopía de reflectancia difusa con transformada de Fourier (DRIFT): con un espectrómetro FTIR Nicolet 6700 (detector DTGS) con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , bajo vacío (aprox.  $8 \times 10^{-6}$  bar) en pastillas de KBr, con aumento gradual de temperatura de  $T_a$  a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , medida de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Para observar los efectos del aumento de temperatura sobre el metanol coordinado al M-MOF-74. Realizado en la UNICAT del Departamento de Ingeniería Química de la UNAM.

6) Análisis termogravimétrico (TGA): mediante un equipo Termogravimetric Analyzer Perkin Elmer TGA7, bajo atmósfera de aire. Mediante un análisis dinámico con una rampa de temperatura de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Con la finalidad de conocer la estabilidad térmica de cada M-MOF-74 y la cantidad del peso de la muestra que es debida al disolvente que está en los poros del material u otros compuestos externos. Realizado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid del CSIC.

7) Cromatografía de gases (CG): para hacer análisis cualitativo y cuantitativo de cada reacción mediante curvas de calibración de estándares.

- Para la reacción de oxidación de estireno: en un cromatógrafo Agilent, con una columna Carbowax ( $25\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ) con un flujo de He de  $2.5\text{ mL}/\text{min}$ , con un detector FID a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  y una tasa de calentamiento de  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de  $40$  a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  e inyecciones de  $0.5\text{ }\mu\text{L}$  de muestra. Realizado en el área de Química Aplicada de CBI en la UAM Azcapotzalco.
- Para la reacción de oxidación de ciclohexeno: en un cromatógrafo Varian 430 CG columna de dimetilpolisiloxano ( $15\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ ) con He como fase móvil, con un detector FID a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con inyecciones de  $0.5\text{ }\mu\text{L}$  de muestra. Realizado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid del CSIC.

## VIII Resultados y discusión

### VIII.1 M-MOFs-74 sintetizados

#### VIII.1.1 Características físicas de los sólidos obtenidos

Como resultado de las síntesis de cada M-MOF-74, de acuerdo al procedimiento experimental mencionado en la sección VII.2.2, 2.3 y 2.4, se obtuvieron los materiales (después de ser sometidos a los lavados y ser almacenados en metanol) observados en las Figuras: 17 para cobre; 18 para zinc; 19 para cobalto y níquel. Cada uno presentó un precipitado y por tal un sólido que se pudo analizar posteriormente.

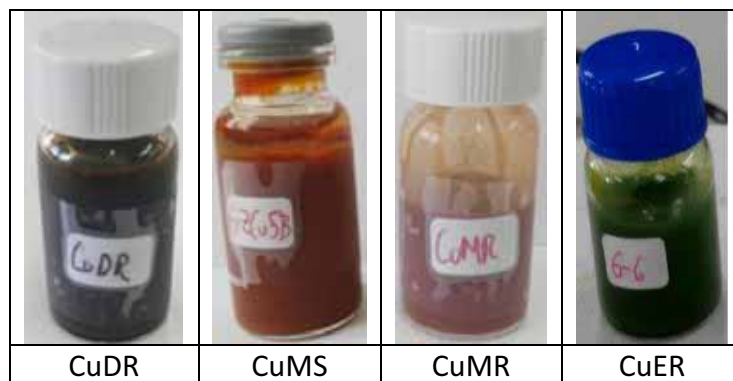


Figura 17. Materiales obtenidos a partir de sales de Cu (II).

El color típico del Cu-MOF-74 reportado en literatura es granate-rojizo [45], CuMS y CuMR lo tienen claramente y CuMR se tornó más oscuro, esto puede deberse a la presencia de DMF que se utilizó para la síntesis. El color rojizo-granate puede deberse a la formación de óxido de cobre (I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) que pudiera aportar el color sobre el Cu (II) que existiera en la estructura del Cu-MOF-74.

Por otra parte, CuER presentó un color poco inusual lo cual se puede atribuir a la acidez del etanol que se utilizó como disolvente y pudiera o bien, no disolverse por completo el dhtp y así no formar el Cu-MOF-74 o solamente no se formó  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



Figura 18. Materiales obtenidos a partir de sales de Zn (II).

El ZnDR como el Zn2.6 no presentaron diferencias significativas más que un color un poco más intenso en el Zn2.6 que se debe a una mayor concentración de sólido. La diferencia entre el ZnMS y ZnMR también fue poco en cuanto al color del sólido lo cual puede deberse a la diferente sal metálica utilizada, nitrato en el caso de ZnMS y acetato para ZnMR.

La diferencia de intensidad de color para los sintetizados en DMF (ZnDR y ZnDR2.6) resulta muy notoria con respecto a los que se sintetizaron en metanol.

[45] Sanz, *et al.*, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 2392-2398.

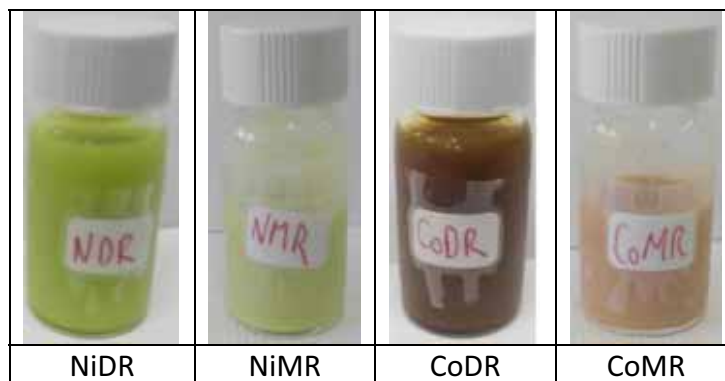


Figura 19. Materiales obtenidos a partir de acetatos de Co (II) y Ni (II).

Para los materiales de Ni y Co la única variable fue el tipo de disolvente y al igual que para los materiales de Zn y Cu se observó claramente que el DMF intensifica el color resultante de los materiales respecto a los homólogos que se sintetizan en metanol bajo las mismas condiciones.

La obtención de estos materiales se produjo como consecuencia de la interacción del dhtp con la sal metálica. La problemática de usar dhtp a  $T_a$  es su baja solubilidad en agua y por lo tanto tiene que propiciarse una desprotonación en un medio básico (como se muestra en la Figura 20), dando lugar al 2,5-dioxotereftalato sódico que será el ligando del M-MOF-74 al sustituir a dos cationes sodio por cada catión del metal divalente [46] [47].

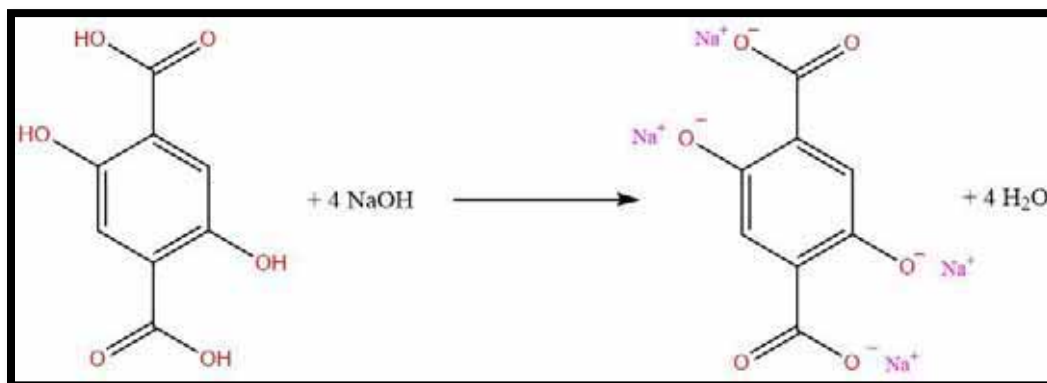


Figura 20. Esquema de reacción de la desprotonación de dhtp (izquierda) en medio acuoso.

Incluso puede adicionarse NaOH al metanol para facilitar la desprotonación [48]. Se ha observado que el ligando es soluble en DMF y en metanol a  $T_a$  sin necesidad de agregar NaOH. Por lo tanto, es muy probable que el dhtp no se haya desprotonado y que el M-MOF-74 se generara tan solo por un equilibrio o intercambio entre los carboxilatos del acetato metálico y los del ligando.

[46] Sánchez-Sánchez, *et al.*, *Green Chemistry*, 2015, **17**, 1500-1509.

[47] Garzón-Tovar, *et al.*, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 20819-20826.

[48] Vornholt, *et al.*, *Dalton Transactions*, 2017, **46**, 8298-8303.

## VIII.2 Caracterización de los M-MOFs-74

### VIII 2.1 Difracción de rayos X de polvos de M-MOFs-74

Como análisis básico para determinar si cada material sintetizado cumple con la estructura de un M-MOF-74 se realizaron difracciones de rayos X de polvo.

Para establecer si la formación del material ocurría sin tener que hacer los cambios de metanol cada 2 días durante 6 días (modificando el lavado mas no la síntesis), se compararon 2 difracciones de la misma muestra de ZnMR: una muestra después de las 20 horas de síntesis y solo con los 5 lavados posteriores (ZnMRA); otra con los cambios de metanol por 6 días (ZnMRB). Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 21.

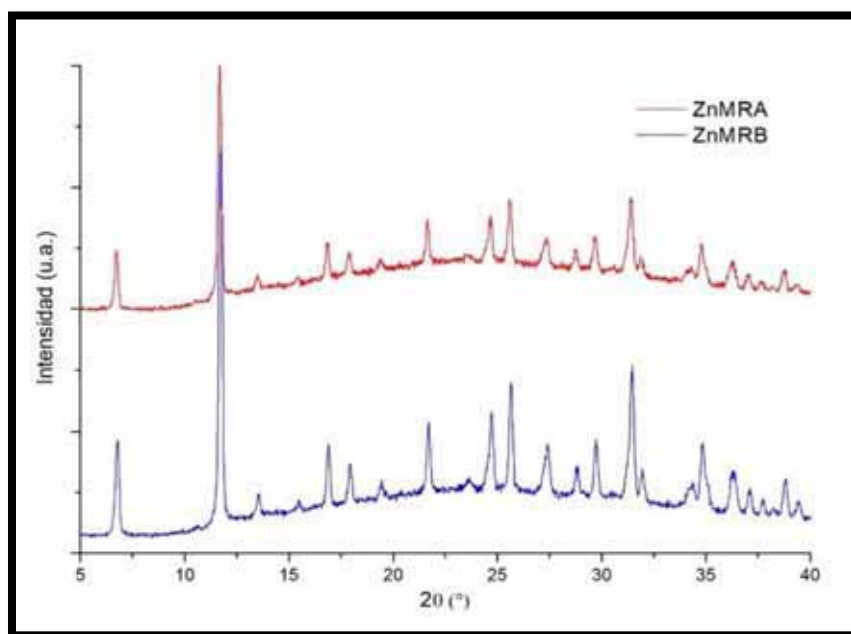


Figura 21. Difractogramas de ZnMRA y ZnMRB.

En los difractogramas de la Figura 21 no se observa diferencia en la posición de los picos de las muestras ZnMRA y ZnMRB aunque la intensidad es mayor para la segunda y parecen picos más anchos para la primera, por lo tanto, ZnMRB es más cristalino y ordenado que ZnMRA [50].

Se compararon los difractogramas de los polvos de los materiales sintetizados con los simulados en el software “Mercury 3.8” a partir de estructuras de M-MOF-74 resueltas reportadas en literatura: Zn-MOF-74 [40] y Cu-MOF-74 [45]. Estas comparaciones se muestran en las Figuras: 22 para Cu, 23 para Zn, 24 para Co y Ni.

[40] Rosi, *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **127**, 1504-1518.

[45] Sanz, *et al.*, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 2392-2398.

[50] Faraldos y Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, 2da ed., 2011.

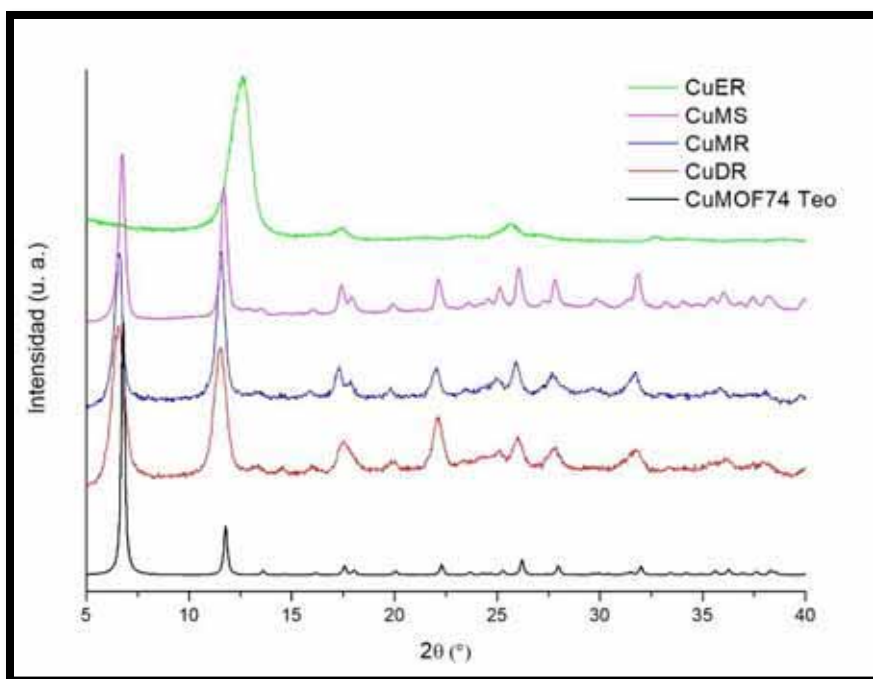


Figura 22. Difractogramas de los materiales sintetizados con Cu.

Las señales más intensas y por lo tanto notorias del M-MOF-74 son las de 6.7 y 11.7° aproximadamente correspondientes a las reflexiones con índice hkl de 2,-1,0 y 3,0,0, respectivamente. Estas señales aparecen claramente en los difractogramas de todos los materiales sintetizados con excepción del CuER por lo que se descarta la posibilidad de que esta síntesis generara un Cu-MOF-74 y parece que el color verde que éste presentó es un indicativo de que el material no se formó.

Por otra parte, las intensidades, de los picos de 6.7 y 11.7° (ángulos bajos), entre los Cu-MOFs-74 formados fueron en el siguiente orden: CuMS>CuMR>CuDR, mientras que para los de 17.5 y 22.5° (ángulos altos) parece inversa. La mayor intensidad de CuDR en ángulos altos indica una mayor cristalinidad en este tipo de materiales. La intensidad superior del CuMS en ángulos bajos puede deberse a que la temperatura acelera el proceso de formación de los MOFs [51] e incluso antes de aumentar la temperatura gran parte del material ya estaba formado, por lo que solamente fue una manera de asegurar el proceso. Por otra parte, la polaridad del metanol parece ser la mejor entre el DMF y etanol para llevar a cabo el Cu-MOF-74.

[51] McKinstry, et al., *Chemical Engineering Journal*, 2016, **285**, 718-725.

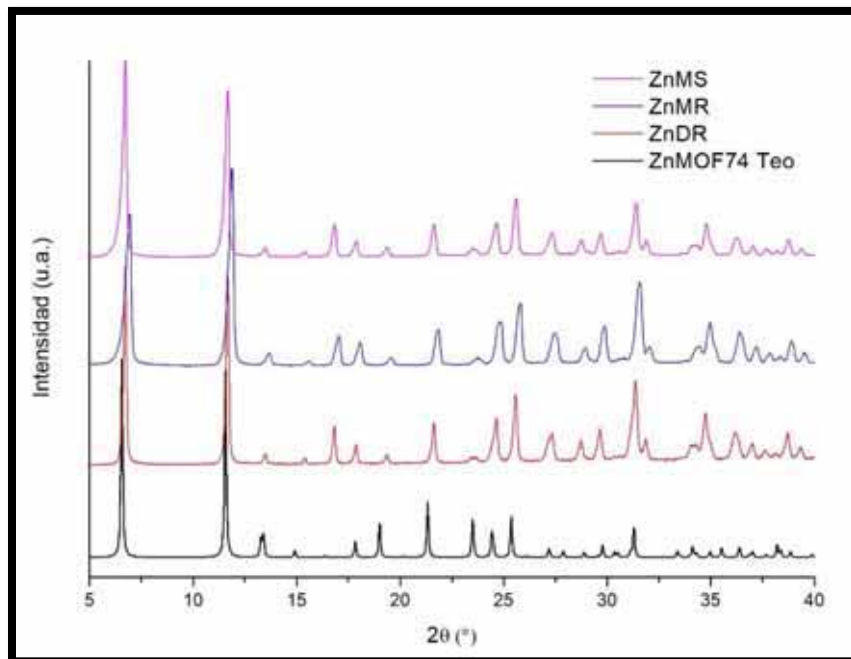


Figura 23. Difractogramas de los materiales sintetizados con Zn.

De forma análoga a los materiales Cu-MOF-74, los materiales sintetizados con Zn presentaron el mismo orden de magnitud de intensidad. Se observa una mayor similitud con el ZnMOF-74 simulado con excepción de la señal en  $16.9^\circ$  en  $2\theta$  que corresponde a la posición 3,-1,1. Finalmente se consideró que el material Zn2.6 no presenta diferencias respecto al ZnDR.

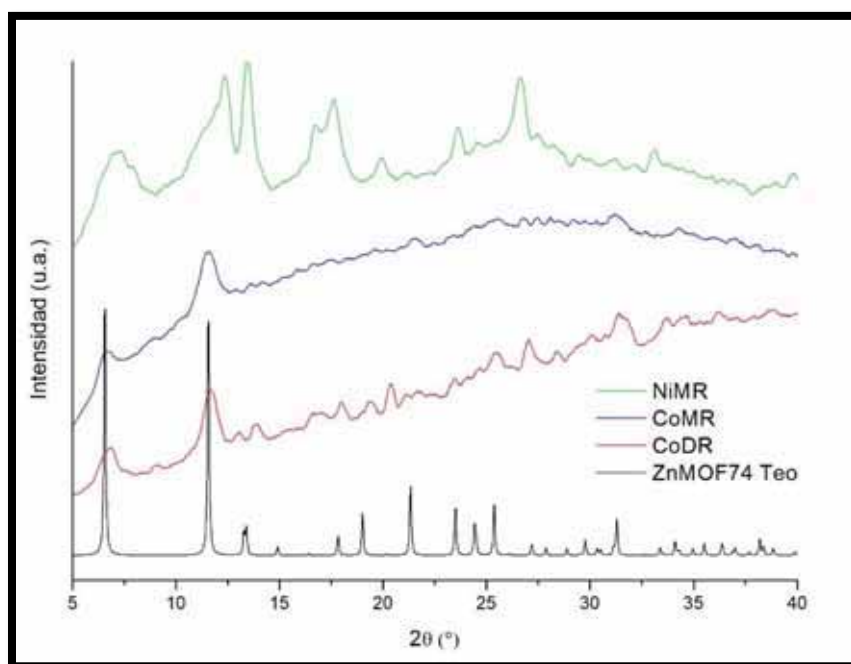


Figura 24. Difractogramas de los materiales sintetizados con Co y Ni.

Tanto los materiales sintetizados con Co y Ni presentaron fluorescencia debido a la interferencia de estos elementos con la radiación de la lámpara de Cu K $\alpha$  [9]. Aun así, pueden observarse la presencia de las señales de mayor intensidad de Zn-MOF-74 simulado. El NiMR presenta una mezcla de fases en 11.7° y por lo tanto no se considera un M-MOF-74 puro, tal vez se pueda mejorar este problema cambiando parámetros de síntesis como la dilución, orden de adición de reactivos, la fuente de Ni, entre otras. Es posible la formación de Ni-MOF-74 a T<sub>a</sub> tanto en DMF como disolvente [9], en disoluciones de NaOH con agua como disolvente [47] o incluso con metanol [48].

Finalmente se comparan todos los materiales sintetizados en metanol y T<sub>a</sub>, sin normalizar para hacer más evidente las diferencias en cuanto a intensidades, en la Figura 25.

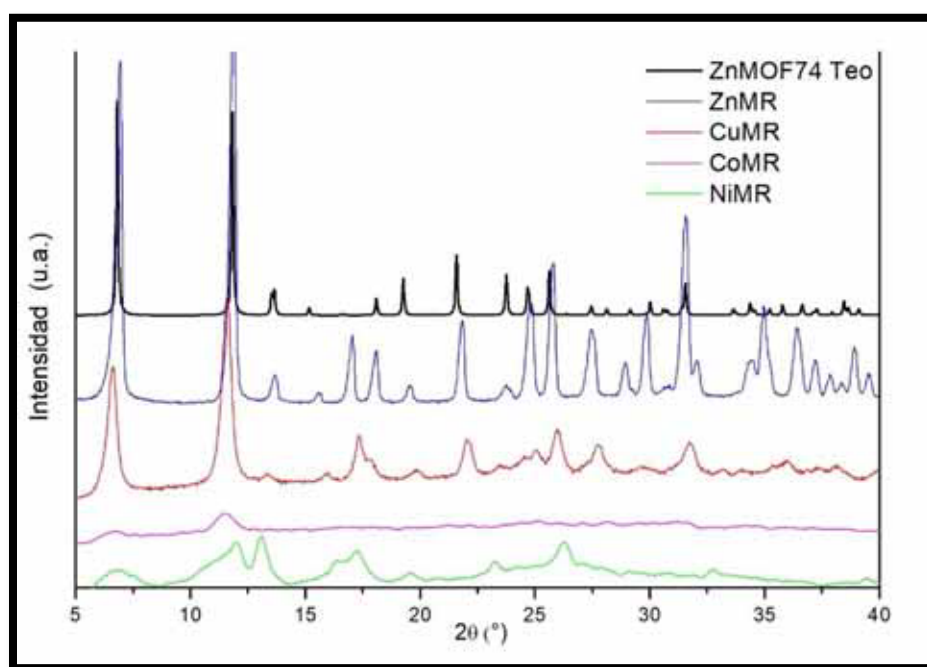


Figura 25. Comparación de materiales sintetizados en metanol y T<sub>a</sub>.

La intensidad fue claramente mayor para el Zn-MOF-74 seguido del Cu-MOF-74 y el efecto de fluorescencia distorsiona la intensidad que los materiales de Co y Ni pudieran presentar. No obstante, puesto que los fenómenos de fluorescencia en la adquisición de los difractogramas y los diferentes tamaños de cristal afectan significativamente al aspecto de los difractogramas, las intensidades de los diferentes difractogramas de la Figura 25 no serán tomados como una medida de la cristalinidad real de las muestras a efectos de discusión de resultados.

[9] Díaz-García, *et al.*, *Crystal Growth & Design*, 2014, **14**, 2479-2487.

[47] Garzón-Tovar, *et al.*, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 20819-20826.

[48] Vornholt, *et al.*, *Dalton Transactions*, 2017, **46**, 8298-8303.

### VIII.2.2 Rendimientos de las síntesis de M-MOFs-74

Con el fin de realizar un análisis estadístico de los rendimientos cada material se sintetizó por triplicado, reduciendo la cantidad de ligando a 0.05 g (0.25 mmol de dhtp) y conservando las proporciones respecto a disolventes y a otros reactivos indicados en las Tablas 8 y 12.

Los materiales, previamente secados, se recuperaron en viales que fueron pesados antes y después para determinar la diferencia de este peso. Se realizó una corrección de peso, calculando por TGA el peso correspondiente al disolvente que no se pudo eliminar o está en los sitios activos de cada material, esta corrección varía para cada metal y no se consideraron diferencias entre los materiales sintetizados con el mismo metal y el mismo disolvente.

El rendimiento se determinó considerando los moles iniciales de dhtp utilizados para cada síntesis. En el caso de que el rendimiento fuera del 100 %, por estequiometría  $M_2(\text{dobdc})$ , solo se podrá obtener 0.25 mmol y la cantidad de masa dependerá del metal en cuestión. En la Tabla 17 se reporta la cantidad de masa que corresponde al material sin disolvente, el peso molecular de cada M-MOF-74 sintetizado y la cantidad de masa correspondiente a 0.25 mmol.

Tabla 17. Determinación de rendimiento de la síntesis de M-MOF-74.				
Tipo de M-MOF-74	Material	% masa sin disolvente	PM (g/mol)	m (mg)
Cu-MOF-74	CuDR	87%	321.1	80.27
	CuMR, CuMS	78%		
Zn-MOF-74	ZnDR, Zn2.6	79%	324.76	81.19
	ZnMR, ZnMS	80%		
Co-MOF-74	CoDR	72%	311.86	77.96
	CoMR	80%		
Ni-MOF-74	NiDR	77%	311.38	77.85
	NiMR	80%		

Con los de PM y masa de la Tabla 17 se calculó el rendimiento (R) de cada material sintetizado, utilizando la ecuación 1, y con la ecuación 2 se determinó el límite de confianza (LC) porcentual [49].

$$\text{Ecuación 1: } \%R = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{m_{iC}}{m_M}}{n} \times 100$$

donde:

%R= rendimiento

n= número de muestras

[49] Miller James N. y Miller Jane C., *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, 4ta ed., 2002.



$m_M$ = masa máxima que puede obtenerse por síntesis  
 $m_{ic}$ = masa de muestra corregida por el % de masa sin disolvente

$$\text{Ecuación 2: } \%LC = t_{n-1} \times \frac{s}{\sqrt{n}} \times 100$$

donde:

% LC= límite de confianza porcentual

n= número de muestras

t= grados de libertad, con intervalo de confianza de 95%

s= desviación estándar

La determinación del rendimiento, así como los pesos corregidos de cada material sintetizado se muestran en las siguientes Tablas: 18 para los materiales de Cu; 19 para los de Zn y 20 para los de Co y Ni.

Tabla 18. Rendimiento y límites de confianza para MOF-74 de Cu sintetizados.			
Muestra	CuDR	CuMR	CuMS
1	37 mg	65 mg	47 mg
2	34 mg	63 mg	47 mg
3	38 mg	62 mg	49 mg
% R	45%	79%	60%
% IC	7.29%	5.77%	4.83%

Se puede observar que el rendimiento resultó ser notablemente mayor en el metanol que en DMF o etanol, lo que puede deberse a la polaridad intermedia del metanol que facilitó la interacción del acetato de Cu (II) con el ligante. El rendimiento menor del CuMS respecto al CuMR puede deberse a que la temperatura afecte al rendimiento, puesto que las especies químicas serán más solubles (menos precipitables) a altas temperaturas, y no tiene por qué ser cinéticamente reversible al enfriarse a  $T_a$ .

Tabla 19. Rendimiento y límites de confianza para materiales de Zn sintetizados.				
Muestra	Zn2.6	ZnDR	ZnMS	ZnMR
1	76 mg	69 mg	63 mg	70 mg
2	77 mg	68 mg	59 mg	67 mg
3	79 mg	65 mg	62 mg	66 mg
% R	95%	83%	76%	82%
% LC	5.33%	8.47%	6.99%	4.76%

Los resultados de la Tabla 18, al igual que en la Tabla 19, sugieren un mayor rendimiento en las síntesis a  $T_a$  respecto a las solvotérmicas. También se observó que al aumentar la cantidad de sal metálica (Zn2.6) se puede mejorar el significativamente el rendimiento.

Tabla 20. Rendimiento y límites de confianza para materiales de Co y Ni sintetizados.				
Muestra	CoDR	CoMR	NiDR	NiMR
1	77 mg	67 mg	55 mg	69 mg
2	73 mg	67 mg	61 mg	68 mg
3	69 mg	63 mg	56 mg	70 mg
% R	93%	84%	74%	89%
% LC	14.76%	8.27%	13.87%	2.88%

El CoDR fue el único material que presentó mayor rendimiento en DMF que en metanol, lo cual puede ser causado por efecto en su nucleación que depende del tamaño del metal o por su potencial redox.

La Tabla 21 muestra una comparativa de rendimiento entre los materiales obtenidos de Zn, Co y Ni (M-MR) con los M-MOF-74 reportados por Vornholt, *et al.* (2017) bajo condiciones similares (cambiando el disolvente por metanol con NaOH).

Tabla 21. Comparación de rendimientos de materiales sintetizados con la literatura.		
	M-MR	Vornholt, <i>et al.</i> (2017)
Co	84%	70%
Ni	89%	70%
Zn	82%	72%

En cada material sintetizado comparado en la Tabla 21 se obtuvo un mayor rendimiento que los reportados, lo cual hace evidente que no es necesario agregar NaOH para disolver el dhtp, dando por hecho hasta este punto que los materiales sintetizados son M-MOF-74. Además, la no adición de NaOH supone una mejora del proceso en términos de sostenibilidad.

### VIII.2.3 Análisis termogravimétrico de M-MOFs-74 sintetizados

En la Figura 26 se reportan los termogramas de los materiales sintetizados a temperatura ambiente en metanol y en la Figura 27 los sintetizados en DMF. No se detectaron diferencias con respecto a sus análogos sintetizados en condiciones solvotermales (ZnMS y CuMS).

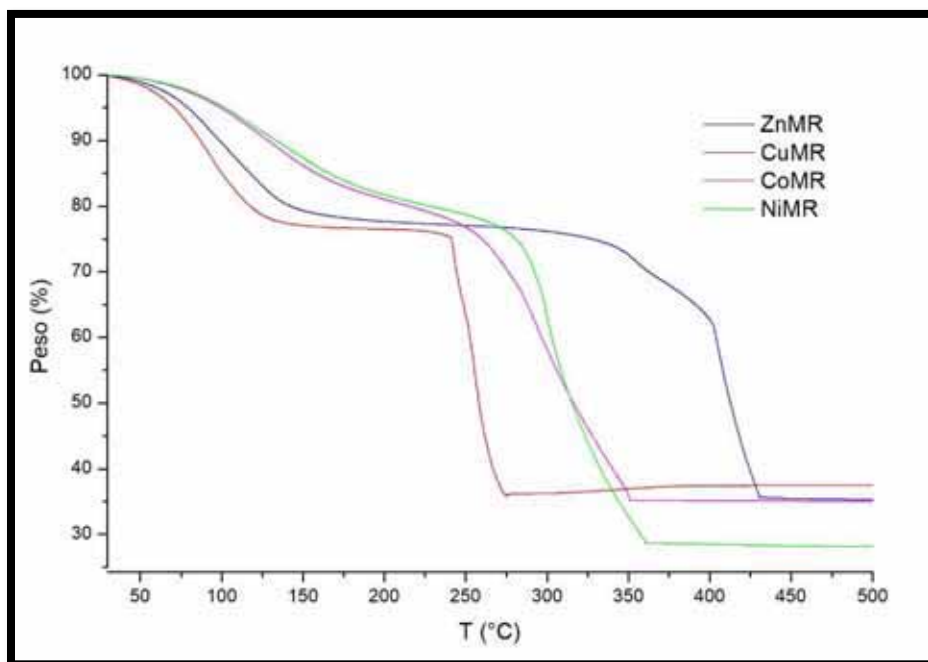


Figura 26. Termogramas de M-MOFs-74 sintetizados en metanol y T<sub>a</sub>.

Como se muestra en la Figura 26, alrededor del 20% del peso de cada M-MOF-74 se debe al disolvente. El CuMR presentó menos estabilidad térmica y el ZnMR por el contrario fue el más estable.

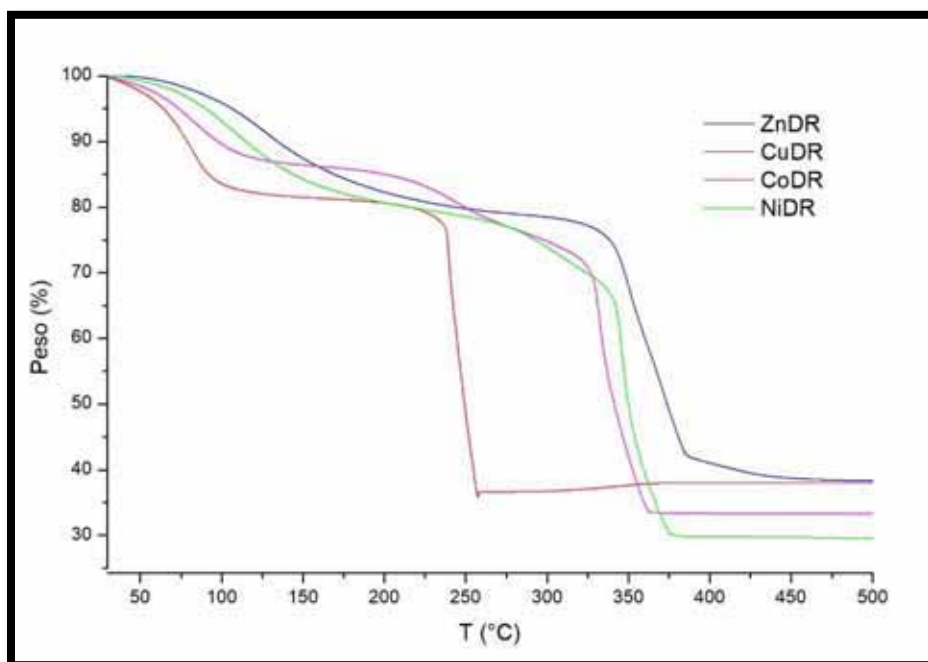


Figura 27. Termogramas de M-MOFs-74 sintetizados en DMF y T<sub>a</sub>.

Comparando las Figuras 26 y 27 se encuentran tanto similitudes en el orden de estabilidad térmica de cada M-MOF-74 como similitud en las formas de cada gráfica. De manera general se observan 2 principales pérdidas de peso: la primera, entre 95 y 105 °C se atribuye al metanol ya que después de los lavados no deberá existir DMF presente en el material; la segunda, reportada en la Tabla 22, es debida a descomposición del ligando (dhtp), que por su naturaleza orgánica es la parte más endeble del M-MOF-74 [52].

La determinación de la temperatura de degradación de cada material se realizó por el método de la primera derivada con el fin de tener mayor precisión y los resultados se muestran en la Tabla 22.

<b>Tabla 22. T de degradación para M-MOF-74 sintetizados a T<sub>a</sub> en diferentes disolventes.</b>		
Metal	T de degradación (°C)	
	metanol y T <sub>a</sub> (MR)	DMF y T <sub>a</sub> (DR)
Co	293	346
Cu	257	248
Ni	311	365
Zn	413	366

El orden de estabilidad entre los materiales M-MOF-74 es el mismo independientemente de la naturaleza del disolvente usado. Sin embargo, sí se detectan notables diferencias de estabilidad entre un MOF-74 con un metal dado y preparado en diferentes medios. Tales diferencias llegan a ser de hasta unos 50 °C y, quizás más sorprendente, no siempre es más estable el material preparado en un disolvente concreto. De hecho, los M-MOFs-74 de Co y Ni, son más estables en DMF mientras que los de Cu y Zn son más estables cuando se preparan en metanol. Una posibilidad de este fenómeno puede ser que los de mayor radio atómico, Ni y Co, forman mayores redes en DMF que con metanol y caso contrario para los de menor radio atómico, Cu y Zn.

Tanto el CuDR como el CuMR presentan una ganancia de peso inmediatamente después de perder el ligando, lo que podría deberse a que el análisis fue llevado a cabo bajo atmósfera de aire que oxidaría las especies de Cu. Este hecho certifica la existencia de especies de Cu<sup>0</sup> o más probablemente Cu<sup>+</sup>, en consonancia con el color marrón-rojizo de las muestras Cu-MOF-74 [53].

#### VIII.2.4 Análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Este análisis típico basado en las vibraciones de enlaces, principalmente para la determinación de grupos funcionales orgánicos, se llevó a cabo en las muestras sólidas y

[52] Díaz-García, *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, **190**, 248-254.

[53] Tranchemontagne, *et al.*, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 8553-8557.

también para los disolventes utilizados. En las Figuras 28 y 29 se muestran los espectros (normalizados) de los diferentes M-MOF-74 de Cu y Zn, respectivamente.

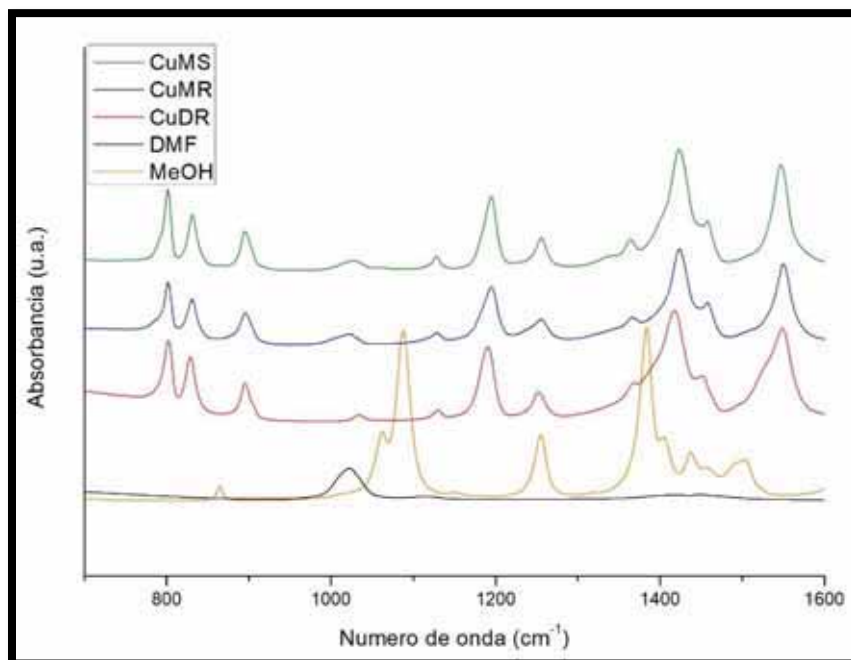


Figura 28. Espectros FTIR de Cu-MOFs-74 y disolventes.

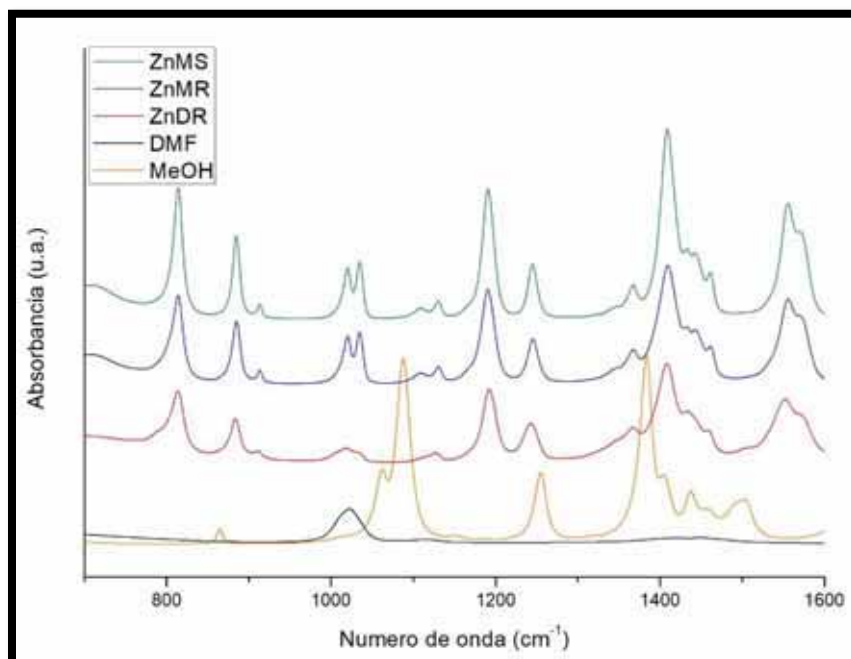


Figura 29. Espectros FTIR de Zn-MOFs-74 y disolventes.

Los M-MOFs-74 de las Figuras 28 y 29 no presentaron diferencias significativas cuando se comparan entre sí los materiales del mismo metal, con excepción del ZnDR que presenta

una forma diferente en la banda de  $1030\text{-}980\text{ cm}^{-1}$  que puede deberse a la presencia de DMF aun después de los lavados. Las bandas con mayor intensidad de metanol no se ven reflejadas en los materiales, pero el doblete generado entre  $1030\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a metanol coordinado en el M-MOF-74 [42].

Debido a que no se encontraron bandas con diferencias importantes en los Cu-MOFs-74 y Zn-MOFs-74, se considera que el disolvente de síntesis ni la temperatura influyen en la composición final de estos materiales. La Figura 30 representa el resto de los materiales sintetizados en metanol y partiendo del ligando protonado (dhtp).

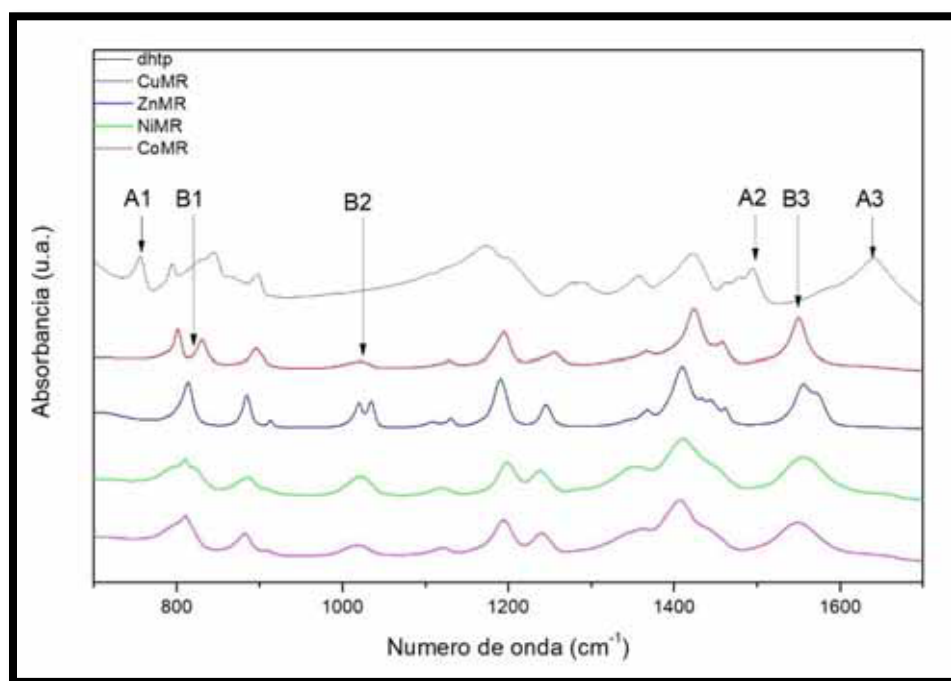


Figura 30. Espectros FTIR de dhtp y M-MOFs-74 sintetizados a  $T_a$  y metanol (MR).

Se han marcado las bandas donde se observaron las principales diferencias de los espectros de los materiales M-MOF-74 con respecto al del dhtp. Hay 3 principales bandas presentes en el espectro del ligando dhtp, pero ausentes en los de los materiales M-MOF-74: A1, perteneciente a los grupos OH fuera del plano (alcohol) y es una vibración de flexión; A2, de los grupos CCH de flexión y C=C de tensión; A3, corresponde al grupo C=O y es una vibración de tensión [54]. También se marcan 3 bandas características de los M-MOFs-74: B1, que se genera por el CH fuera del plano y es una vibración de flexión; B2, de mucha importancia ya que es la banda del metanol coordinado al centro metálico o sitio activo y es una vibración de tensión [42]; B3, se debe al grupo O=C=O es una vibración de tensión asimétrica [54].

[42] Villajos, *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40**, 5346-5352.

[54] Hu, *et al.*, *ChemPubSoc Europe*, 2015, **21**, 18739-18748.

### VIII.2.5 Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>

En la Figura 31 se reportan las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de los M-MOFs-74 sintetizados en metanol y T<sub>a</sub>, así como el ZnMS para evaluar la diferencia, si existiera, entre los materiales Zn-MOF-74 preparados a diferentes temperaturas.

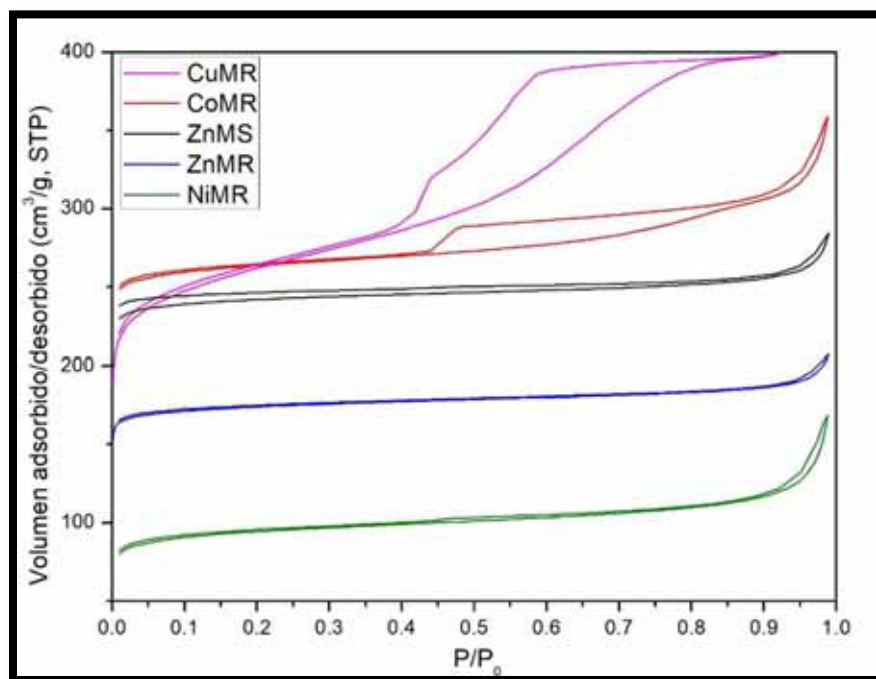


Figura 31. Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de M-MOFs-74.

La forma de las isotermas de la Figura 31 son muy distintas al igual que la cantidad de volumen de nitrógeno adsorbido que presenta cada una. Según la clasificación de la IUPAC, las isotermas de ZnMR, ZnMS y NiMR son de tipo I y sus formas son debidas al llenado de los microporos (0-2 nm). En cuanto a las isotermas de CoMR y CuMR son del tipo IV y su forma se debe al llenado de microporos a presiones bajas y de mesoporos (2-50 nm) a presiones relativas más altas [50].

En la Tabla 23 se reportan las áreas superficiales (por método BET), el volumen de poro y el diámetro promedio del mismo (por método BJH), determinadas utilizando el software “MicroActive”, así como una comparación con otros M-MOF-74 preparados a T<sub>a</sub> y reportados en literatura [44] [45].

[44] Ruano, *et al.*, *ChemCatChem*, 2015, **4**, 674-681.

[45] Sanz, *et al.*, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 2392-2398.

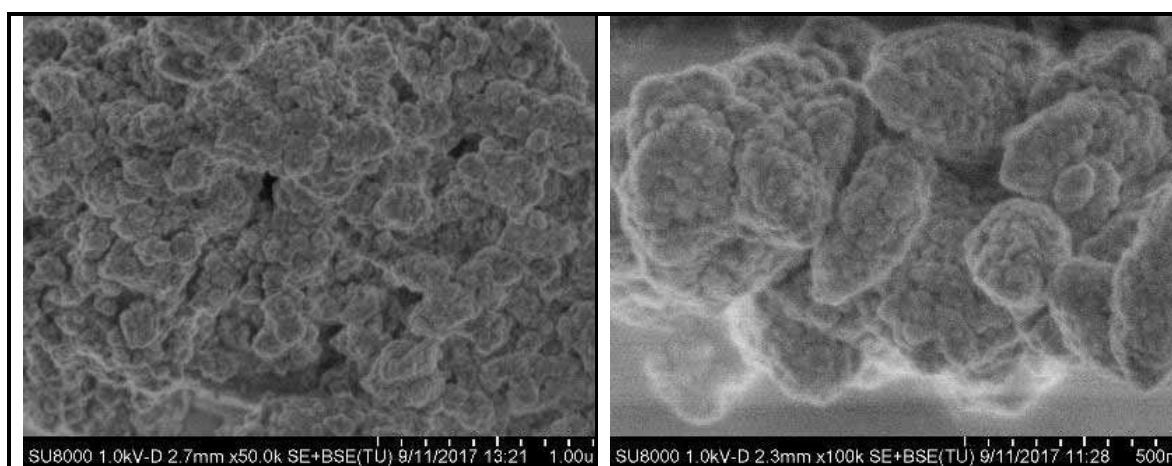
[50] Faraldos y Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, 2da ed., 2011.

Tabla 23. Área superficial BET y otras propiedades texturales de materiales MOF-74 sintetizados a T <sub>a</sub> en este trabajo y literatura.				
Metal	Estructura	Área superficial BET total (m <sup>2</sup> /g)	Volumen total de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro promedio (Å)
Co	CoMR	925	0.62	26.64
	Co-MOF-74	693		
Cu	CuMR	1013	0.53	20.75
	Cu-MOF-74	1103		
Ni	NiMR	366	0.23	25.37
	Ni-MOF-74	514		
Zn	ZnMR	702	0.31	17.57
	ZnMS	889	0.42	19.06
	Zn-MOF-74	948		

El área superficial total determinada es mayor para los materiales que presentaron adsorción en la parte mesoporosa. Respecto al ZnMS, su síntesis a alta temperatura ayuda a aumentar la superficie específica, así como el volumen de poro. En cuanto a la comparación con los materiales reportados en literatura, que fueron sintetizados en DMF a temperatura ambiente, los de metanol presentan menos porosidad que los análogos preparados en DMF con excepción del CoMR que puede deberse a la forma en que este centro metálico nuclea en metanol que genera una polaridad distinta a DMF.

#### VIII.2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Este análisis se aplicó a CuMR, CoMR y ZnMR. Se descartó el NiMR debido a su baja cristalinidad y pureza respecto a los otros M-MOFs-74 sintetizados. En la Figura 32 se muestran algunas de las imágenes más representativas de estas muestras.





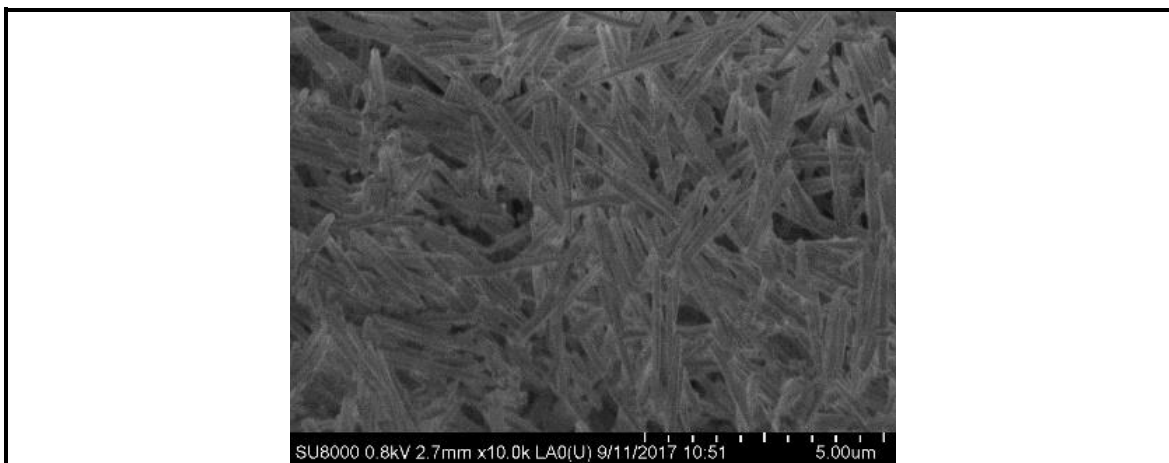


Figura 32. Imágenes de SEM de M-MOFs-74 sintetizados en metanol y  $T_a$ . Izquierda, CoMR; derecha, CuMR; abajo, ZnMR.

Tanto el CoMR como CuMR presentaron cristales esféricos y poco definidos, con un tamaño de cristal promedio de 43.4 y 35.7 nm respectivamente, poniendo de manifiesto su carácter nanocristalino. Mientras, el ZnDR mostró cristales alargados del tipo de aguja y muy definidos, con una longitud de unas 2.45  $\mu\text{m}$  y ancho 0.217  $\mu\text{m}$  en promedio.

#### VIII.2.7 Espectroscopía de reflectancia difusa con transformada de Fourier (DRIFT)

Se realizó este análisis únicamente para el CuMR y se espera que los resultados obtenidos se apliquen de manera similar a los otros M-MOFs-74 sintetizados. En la Figura 33 se muestran los espectros del Cu-MOF-74 a diferentes presiones y temperaturas.

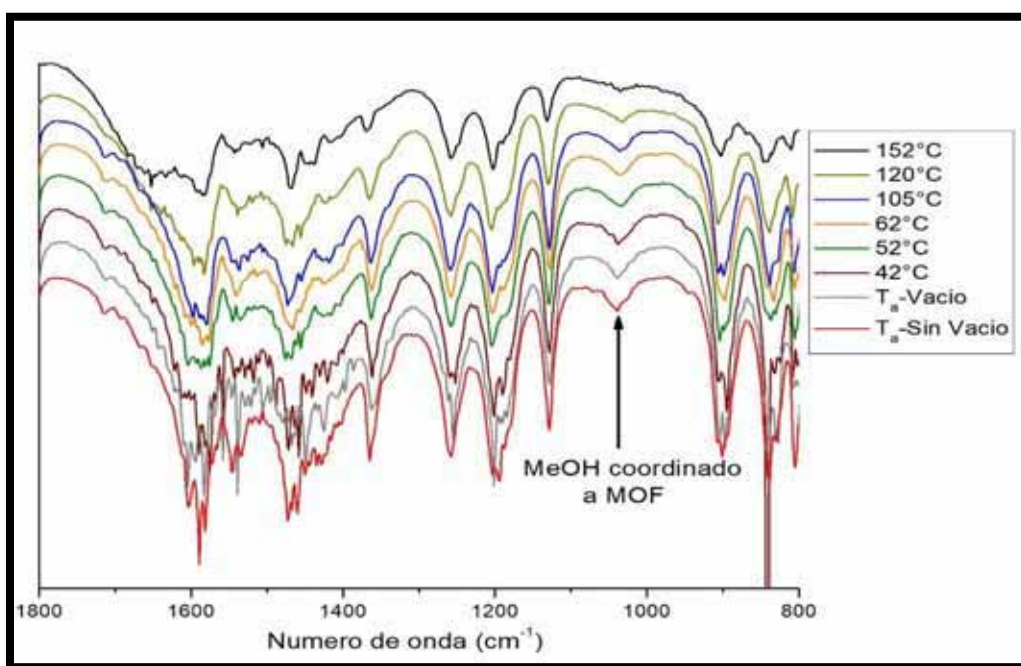


Figura 33. DRIFT de CuMR *In-situ* a diferentes temperaturas y en vacío.

Previamente en los análisis de FTIR (Figura 30) se detectó la presencia del metanol coordinado a los centros metálicos del material en las bandas alrededor de  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Ahora con esta técnica se demuestra que, con el aumento de temperatura, en un sistema a vacío, es posible evacuar el metanol para generar sitios activos. Incluso con un vacío de  $10^{-1}$  Torr se puede eliminar parte de este disolvente y a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  se observa la mayor parte de disolvente eliminado.

Este proceso de activación del catalizador se ilustra en la Figura 34, que fue generada con el software “Mercury 3.8” a partir del archivo “cif” de un Cu-MOF-74, sintetizado en DMF y condiciones solvotermales, reportado en literatura [45].

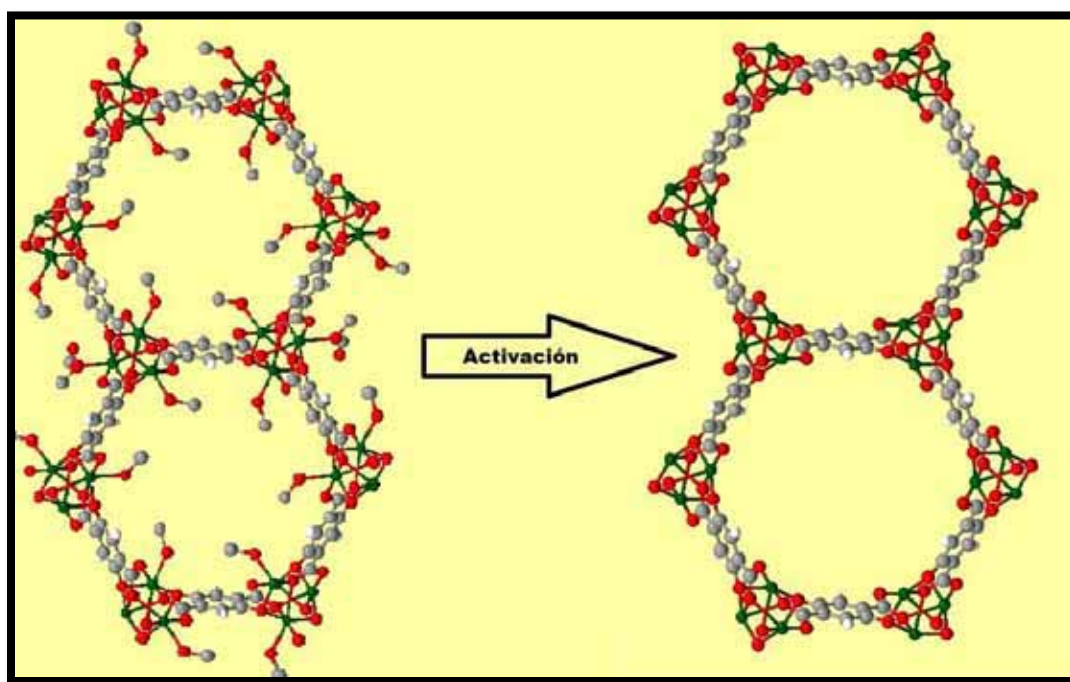


Figura 34. Representación de las estructuras de un Cu-MOF-74 antes y después de la activación.

Con un acercamiento a la Figura 34 se pueden observar los centros metálicos insaturados generados después de este proceso (Figura 35).

---

[45] Sanz, *et al.*, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 2392-2398.

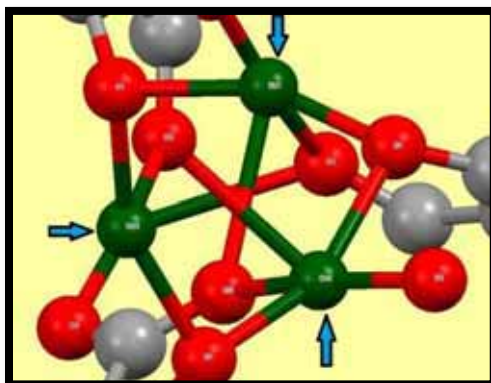


Figura 35. Centros activos de átomos de Cu en un Cu-MOF-74.

Al presentar un sitio vacante, estos átomos son centros ácidos Lewis con gran tendencia a interactuar con el medio, con reactivos preferentemente polares cuando se usan como catalizadores heterogéneos, como por ejemplo en la oxidación de olefinas, donde se pretende tengan interacción con el oxidante. En todos los procesos de activación de los MOFs-74 se observó un cambio de color a un tono más oscuro del material.

### VIII.3 Oxidación de olefinas

Para las reacciones de oxidación catalítica de olefinas se utilizaron como catalizadores heterogéneos los materiales CuMR y CoMR, en concreto en la oxidación de ciclohexeno y estireno.

#### VIII.3.1 Oxidación de ciclohexeno

Esta reacción se realizó como test catalítico en el grupo de investigación de Tamices Moleculares del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid. Se contaba con las curvas de calibración en cromatografía de gases, utilizando tolueno como estándar interno, del ciclohexano y de los siguientes productos de reacción: 2-ciclohexil hidropéroxido (CEHP), epóxido de ciclohexeno (Epo), 2-ciclohexenol (Enol), ciclohexenona (Enona), ciclohexanol (Anol), ciclohexanona (Anona) y el ciclohexano-1,2-diol (Diol). En la Figura 36 se presenta la reacción con los posibles productos reportados en literatura [44] [55], se ha incluido al 3-(*tert*-Butilperoxi)-1-ciclohexeno (TBeno), que fue uno de los productos identificados por cromatografía de gases acoplados a masas en esta Tesis.

[44] Ruano, *et al.*, *ChemCatChem*, 2015, **4**, 674-681.

[55] Alfayate, *et al.*, *Catalysis Today*, 2014, **227**, 57-64.

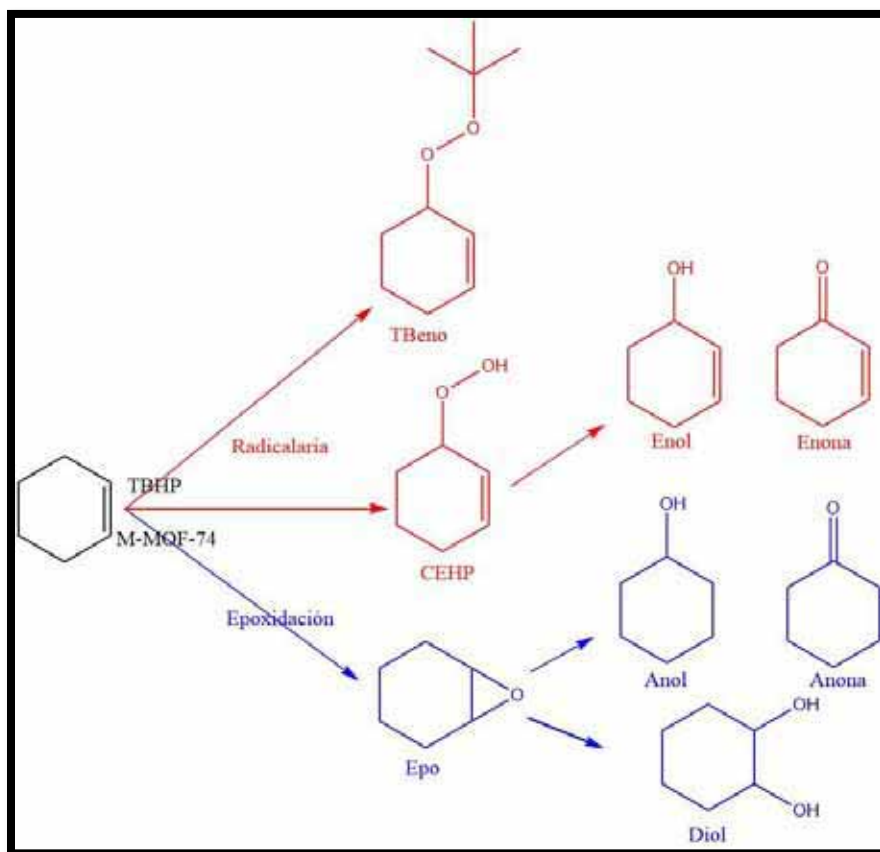


Figura 36. Esquema de reacción general de la oxidación de ciclohexeno.

En la Tabla 24 se muestran los factores de conversión de área/número de moles con respecto al estándar interno (tolueno) [56] y el tiempo de retención para cada producto. Considerando que los factores fueron determinados con un detector de ionización de flama (FID), se utilizó el mismo factor de una estructura similar al TBeno para cuantificarlo (Enol).

Compuesto	t de retención (min)	Factor
Ciclohexeno	4.56	0.9137
Tolueno	5.30	
Epo	6.29	0.7103
Enol	6.66	0.7658
Enona	7.03	0.7300
CEHP	8.65	0.5312
Diol	8.77	0.5312
TBeno	9.15	0.5312

[56] Ruano Sánchez Manuel, 2014, *Oxidación de ciclohexeno catalizada por materiales MOF preparados a temperatura ambiente*, Trabajo fin de grado en Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid.

La conversión de ciclohexeno (% Conv<sub>c</sub>), selectividad y rendimiento de cada producto fueron determinadas mediante las ecuaciones siguientes:

$$\text{Ecuación 3} \quad \% \text{ Conv}_c = \frac{\text{mmol}C_i - \text{mmol}C_t}{\text{mmol}C_i} \times 100$$

$$\text{Ecuación 4} \quad \% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{mmol}P_t}{\text{mmol}C_i} \times 100$$

$$\text{Ecuación 5} \quad \% \text{ Selectividad} = \frac{\text{mmol}P_t}{\text{mmol}C_i - \text{mmol}C_t} \times 100$$

donde:

mmolC<sub>i</sub>= mmol de ciclohexeno inicial

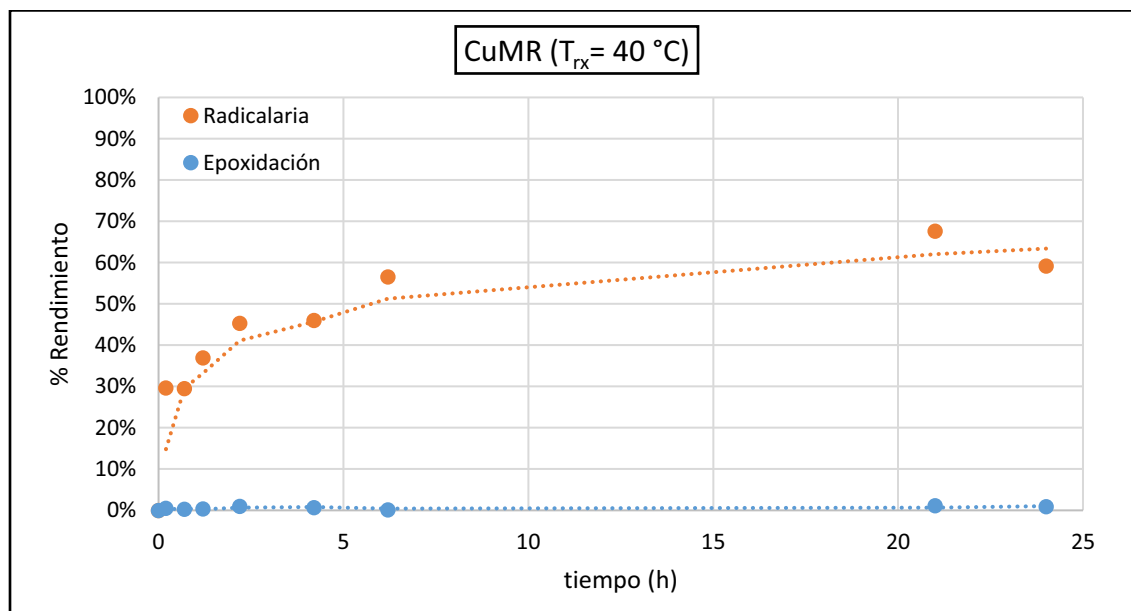
mmolC<sub>t</sub>= mmol de ciclohexeno a tiempo t

mmolP<sub>t</sub>= mmol de producto/compuesto a tiempo t

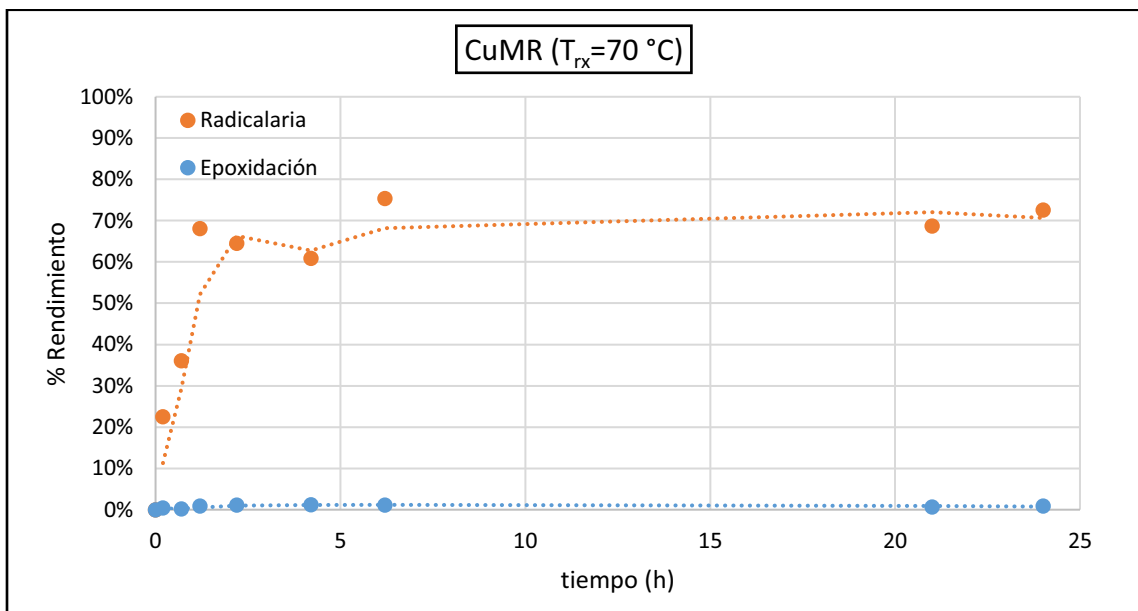
Para una cuantificación más fiable de la conversión total se pueden sumar los rendimientos de la ruta radicalaria y de epoxidación.

Se sumaron los rendimientos que corresponden a la misma ruta de reacción. Radicalaria (Figura 36, rojo): TBenó, Enona, Enol y CEHP; epoxidación (Figura 36, azul): Epo y Diol.

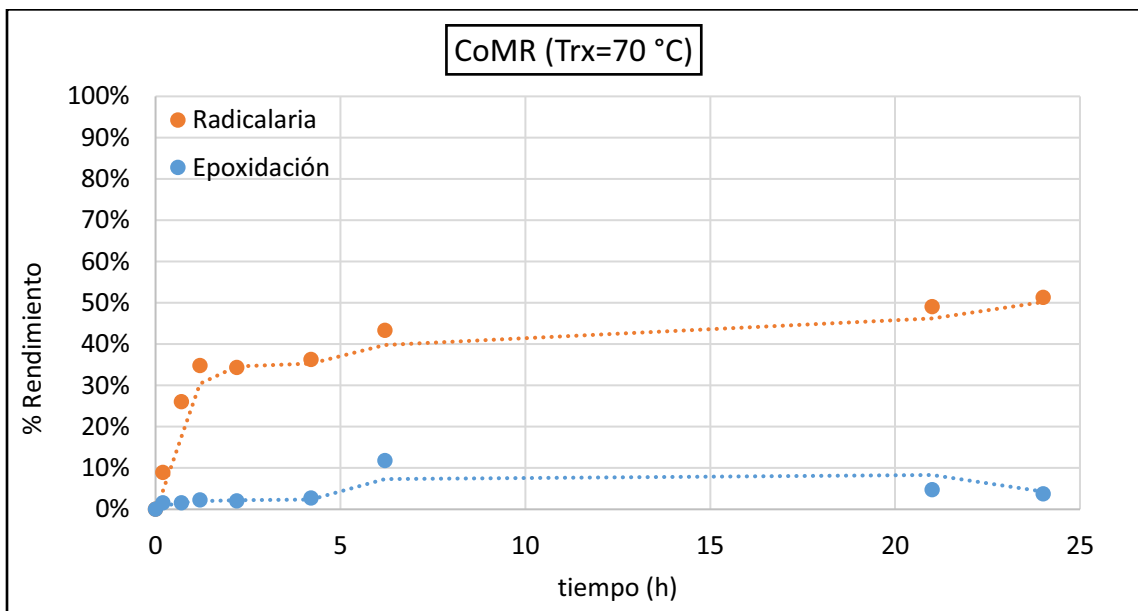
Las Gráficas 1, 2 y 3 muestran las cinéticas obtenidas de las reacciones C1 (CuMR y 40 °C), C2 (CuMR y 70 °C) y C3 (CoMR y 70°C) respectivamente.



Gráfica 1. Cinética de rendimiento para la reacción C1.



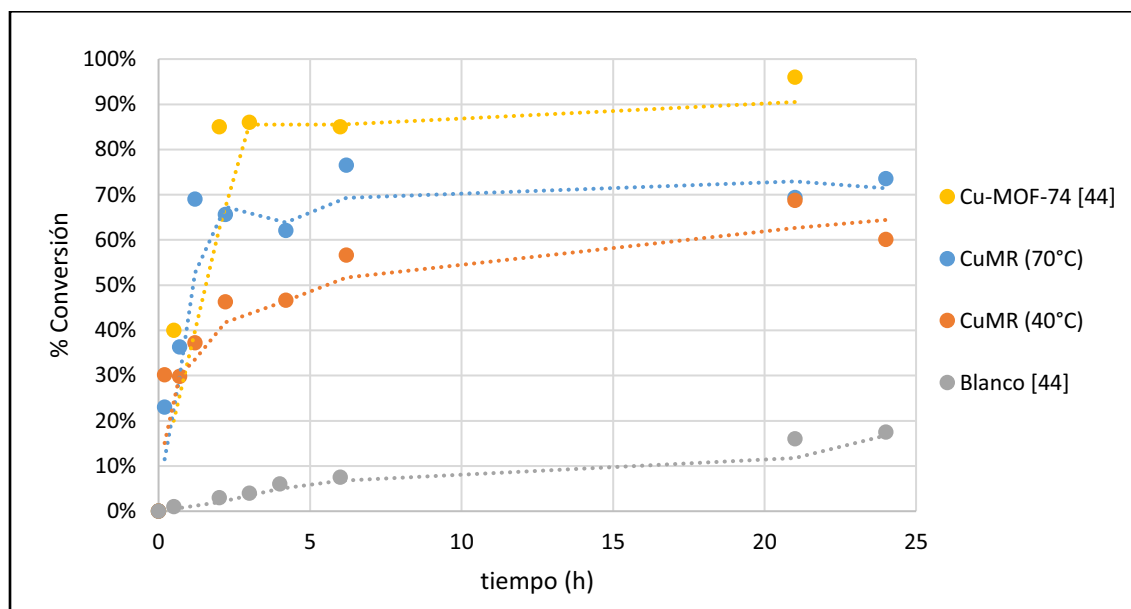
Gráfica 2. Cinética de rendimiento para la reacción C2.



Gráfica 3. Cinética de rendimiento para la reacción C3.

En las 2 reacciones mostradas de CuMR se observó una mayor cantidad de los productos generados por la ruta radicalaria por lo que la conversión del ciclohexeno es prácticamente la misma que el rendimiento de este mecanismo. En el caso del CoMR presentó un pequeño rendimiento de epoxidación, pero de igual manera la principal ruta fue la radicalaria. Debido a que el CuMR muestra una actividad para una ruta concreta (radicalaria), puede usarse en reacciones donde la selectividad deseada vaya por este camino y es de gran importancia para aspectos de sostenibilidad de la reacción.

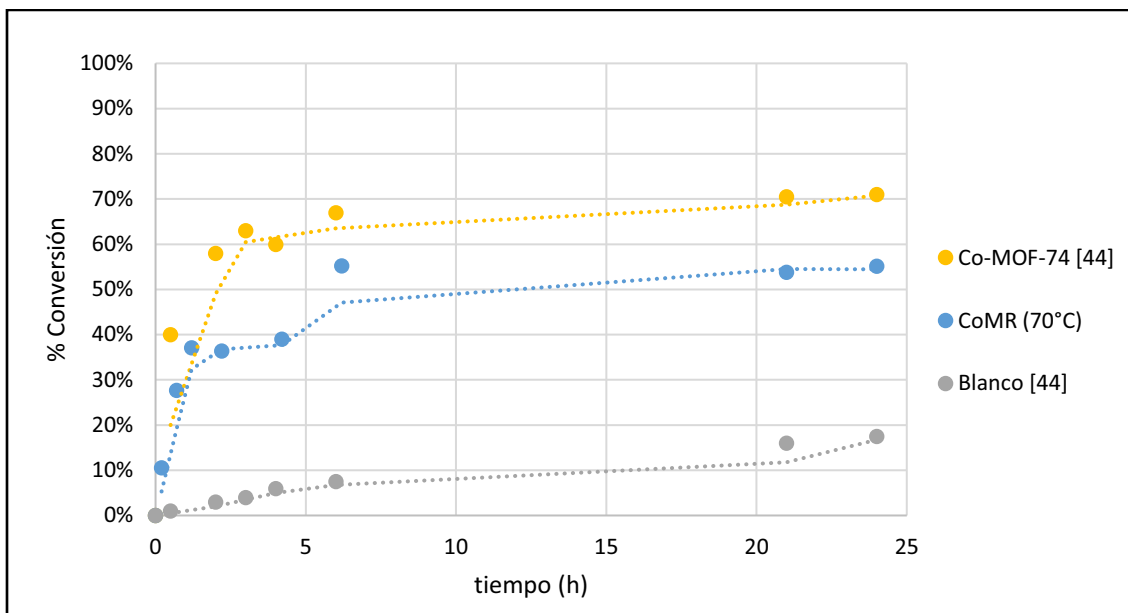
En las Gráficas 4 y 5 se comparan algunas cinéticas reportadas en literatura de la misma reacción utilizando Cu-MOF-74 y Co-MOF-74 sintetizados en DMF y con un blanco (fue realizado a las mismas condiciones de reacción,  $T_{rx}=70\text{ }^{\circ}\text{C}$  y TBHP como oxidante, y en el mismo laboratorio) [44].



Gráfica 4. Cinéticas de conversión total con Cu-MOF-74.

La reacción a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mostrada en la Gráfica 4, al final del día de reacción, generó una conversión muy similar a la realizada a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lo cual es de suma importancia para los criterios de sostenibilidad, debido a que se llega a una conversión similar con la mitad de la temperatura de reacción. Otro punto importante es que los radicales pueden presentar inestabilidad térmica a temperaturas elevadas y esto afecta directamente al rendimiento de la reacción por esta ruta.

[44] Ruano, *et al.*, *ChemCatChem*, 2015, **4**, 674-681.



Gráfica 5. Cinéticas de conversión total con Co-MOF-74.

Los M-MOFs-74 sintetizados en DMF mostraron una mayor conversión total que los sintetizados en metanol (CuMR y CoMR). Sin embargo, la diferencia es menor al 20% en el caso más marcado por lo que se puede considerar su aplicación debido a la facilidad de preparación y los beneficios ambientales de cambiar de disolvente. Por otra parte, la mejor actividad de las muestras preparadas en DMF podría ser como consecuencia de su menor tamaño de cristal y su porosidad intercrystalina, pues ambos parámetros facilitan la difusión de reactivos y productos. De hecho, la mejora de estos materiales en esta reacción frente a los mismos materiales preparados por síntesis solvotérmica y por tanto formados por cristales de micras, es sustancial [44]. Este hecho sugiere que la actividad intrínseca de los materiales MOF-74 preparados a temperatura ambiente en DMF y metanol podría incluso ser la misma, y que disminuyendo el tamaño de cristal en el sistema de metanol (por ejemplo, por modificación en la concentración de la mezcla de partida o alterando la temperatura de síntesis) se podrían alcanzar conversiones similares.

Los catalizadores se recuperaron después de cada reacción (CuMRC2 y CoMRC3) y se caracterizaron, mediante difracción de rayos X de polvo. Los resultados se muestran en las Figuras 37 y 38. La cantidad de catalizador recuperado como los porcentajes de conversión en cada reacción se reportan en la Tabla 25.

MOF-74	Reacción	% MOF-74 recuperado	T <sub>rx</sub> (°C)	% Epoxidación	% Radicalaria	% Conv
CuMR	C1	74	40	0.93	59.20	60.13
	C2	71	70	0.91	72.60	73.52
CoMR	C3	76	70	3.8	51.33	55.12

[44] Ruano, *et al.*, *ChemCatChem*, 2015, **4**, 674-681.



La temperatura es una variable importante en la reacción puesto que al aumentar 30 °C con el CuMR la conversión total aumentó en un 22%. El tipo de centro metálico del M-MOF-74 resultó otro factor ya que el CuMR generó una conversión total de 1.33 veces de la que se obtuvo con el CoMR, pudiera deberse a que el CuMR presentó una mayor área superficial y también pudiera ser más activo.

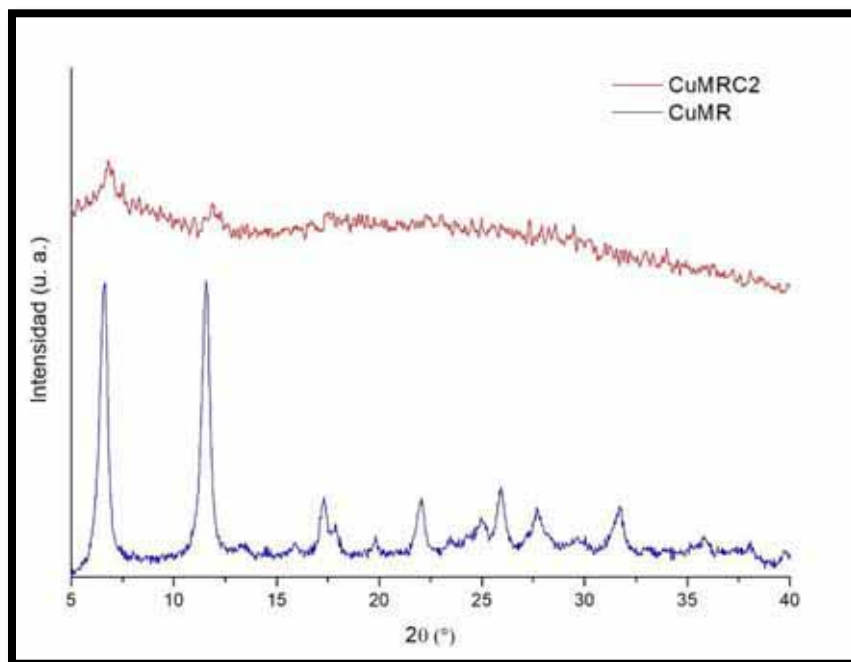


Figura 37. Difractograma de CuMR antes y después de la reacción C2 (CuMRC2).

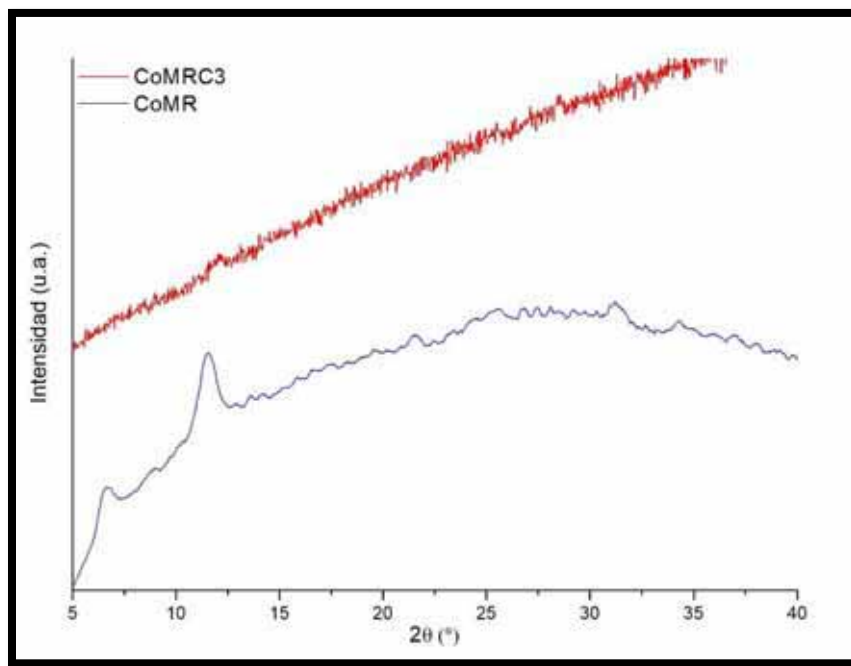


Figura 38. Difractograma de CoMR antes y después de la reacción C3 (CoMRC3).

Los catalizadores recuperados de la reacción no se lavaron, sino que simplemente se separaron por centrifugación, antes de registrarse su PXRD. Por esta razón la intensidad se puede ver afectada significativamente en ambos materiales. No obstante, la pérdida de cristalinidad es evidente. Al contrario de lo mostrado por Ruano, *et al.* (2015) en la misma reacción y condiciones usando un catalizador Cu-MOF-74 preparado a  $T_a$  en DMF como disolvente, la estructura del Cu-MOF-74 se conserva, al menos parcialmente. Por otra parte, el CoMR no resulta tan claro de observar porque al problema de la disminución de intensidad se suma el de la fluorescencia que presenta por el tipo de lámpara. Aun así, puede detectarse la señal en  $11.7^\circ$ , lo que sugiere que la muestra CoMR no ha perdido la estructura MOF-74 en su totalidad.

### VIII.3.2 Oxidación de estireno

Se consideró que las 2 réplicas de esta reacción (las seguidas por cromatografía en capa fina y por cromatografía de gases) generaban los mismos productos. Debido a la cantidad de productos reportados en literatura de esta reacción, Figura 39, pudiera parecer menos compleja que la del ciclohexeno, considerando que tiene un impedimento en la posición alílica por estar ocupado por un anillo aromático [57] [58]. Sin embargo, como se ha explicado en la introducción de esta Tesis, la oxidación del doble enlace, aunque necesariamente ocurre por vía de epoxidación, puede dar benzaldehído o fenilacetaldehído a partir del epóxido, dependiendo de qué átomo de carbono del doble enlace se une al oxígeno del epóxido.

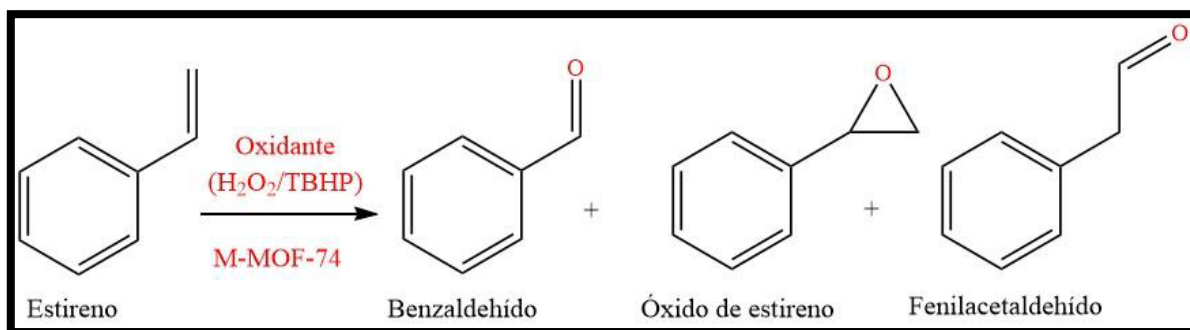


Figura 39. Esquema de reacción general de oxidación de estireno.

#### VIII.3.2.1 Reacción de oxidación de estireno seguido por cromatografía en capa fina

Debido a la falta de estándares de óxido de estireno y fenilacetaldehído, solo se siguió la conversión a benzaldehído. Primeramente, con pruebas de cromatografía en capa fina (CCF), utilizando como fase estacionaria sílice y fase móvil una mezcla de hexano/acetato, se determinó la mezcla óptima de la fase móvil para la separación adecuada de los

[57] Maurya, *et al.*, Chand Shri, *Journal of Coordination Chemistry*, 2012, **65**, 2903-2918.

[58] Cancino, *et al.*, Spodine Evgenia, *Catalysis Science & Technology*, 2014, **4**, 2599-2607.

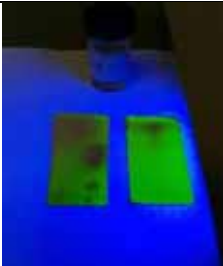
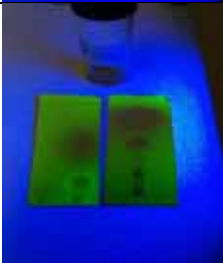
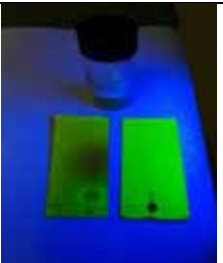
estándares de estireno y benzaldehído. Los resultados de CCF reportados en la Tabla 26 se realizaron con una mezcla de 4 mL hexano: 1 mL acetato de etilo como fase móvil.

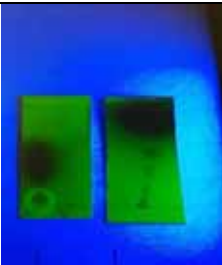
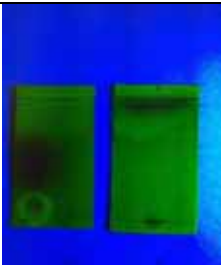

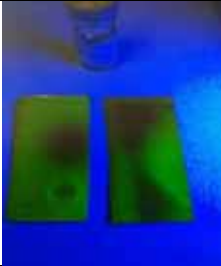
Todos los productos de reacción en donde se utilizó  $H_2O_2$ , como oxidante, presentaron 2 fases (orgánica y acuosa) como se muestra en la Figura 40.



Figura 40. Producto de reacción de oxidación de estireno (SHP1).

La fase acuosa se debe a la presencia de agua en el oxidante y esto podría desactivar al catalizador, ya sea al M-MOF-74 o al HKUST-1, debido a que por su polaridad compite con el  $H_2O_2$  por los sitios activos.

<b>Tabla 26. Productos de reacción de estireno en CCF. Muestras placa derecha; referencia (estireno y benzaldehído) placa izquierda</b>			
Reacción	Catalizador/ % Recuperado	Fase Superior	Fase inferior
SHT1	HKUST-1 68 %		NA
SHP1	HKUST-1 65 %		

SMnP1	Mn-MOF-74 79 %		
SZnP1	Zn-MOF-74 82 %		

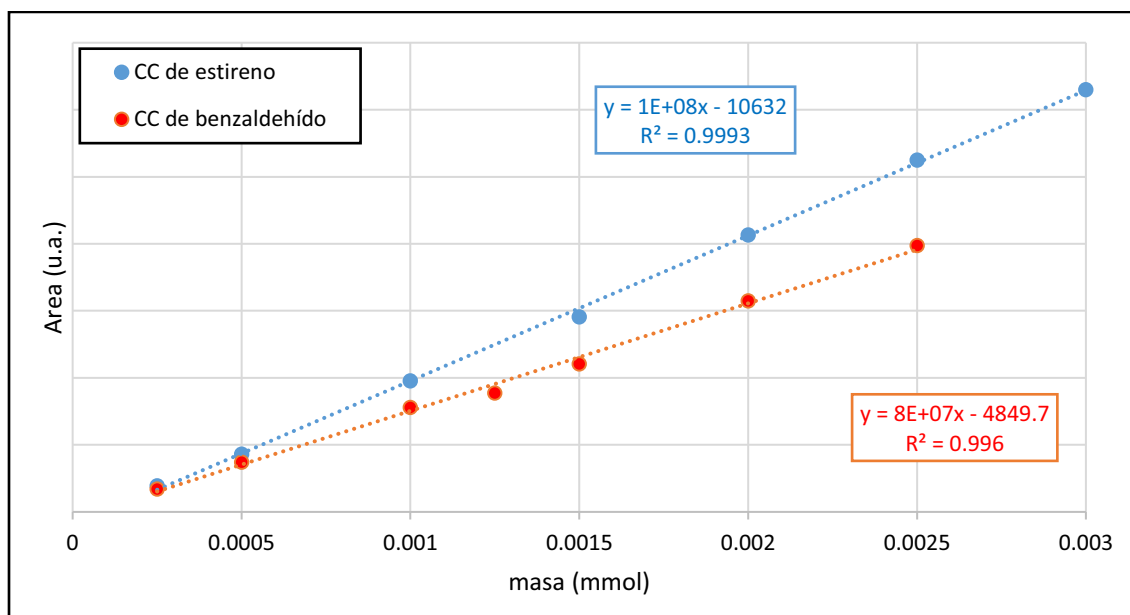
En la fase superior se encuentran los compuestos orgánicos, entre ellos el benzaldehído. Al ser una prueba cualitativa solo se detectó la existencia de benzaldehído, pero se renunció a su cuantificación. Todas las reacciones en las que se utilizó  $\text{H}_2\text{O}_2$  presentaron benzaldehído como uno de los productos. En la reacción SHT1 se utilizó TBHP-1 en 10 % agua y esto pudo inhabilitar los sitios activos del catalizador, que podría explicar una menor actividad catalítica y una muy baja o nula aparición de productos.

En cuanto a la cantidad de catalizadores recuperados no se consideraron diferencias significativas y el catalizador recuperado podría usarse en reacciones posteriores después de un previo lavado y secado.

#### VIII.3.2.2 Oxidación de estireno seguida por cromatografía de gases

Para evaluar los M-MOFs-74 como catalizadores heterogéneos en la oxidación de estireno de forma eficiente se optimizó la reacción seguida cinéticamente mediante cromatografía de gases (CG). Pervio a dicho estudio se creó un método para medir los estándares de benzaldehído y estireno en CG. Posteriormente se realizó la curva de calibración de éstos utilizando acetonitrilo como disolvente e inyectando 0.5  $\mu\text{L}$  de muestra. En la Gráfica 6 se muestra los promedios de las curvas de calibración (CC) obtenidas por triplicado para estireno y benzaldehído respectivamente.

Es importante tomar la mínima cantidad de alícuota para el análisis ya que se puede tomar parte del catalizador de esta manera y esto afectaría aparte de la catálisis a la determinación del rendimiento (cantidad de catalizador recuperado) al final de la reacción.



Gráfica 6. CC para los estándares de estireno y benzaldehído.

Con las CC de la Gráfica 6 de determinaron las ecuaciones 6 y 7 para la cuantificación de estireno y benzaldehído respectivamente.

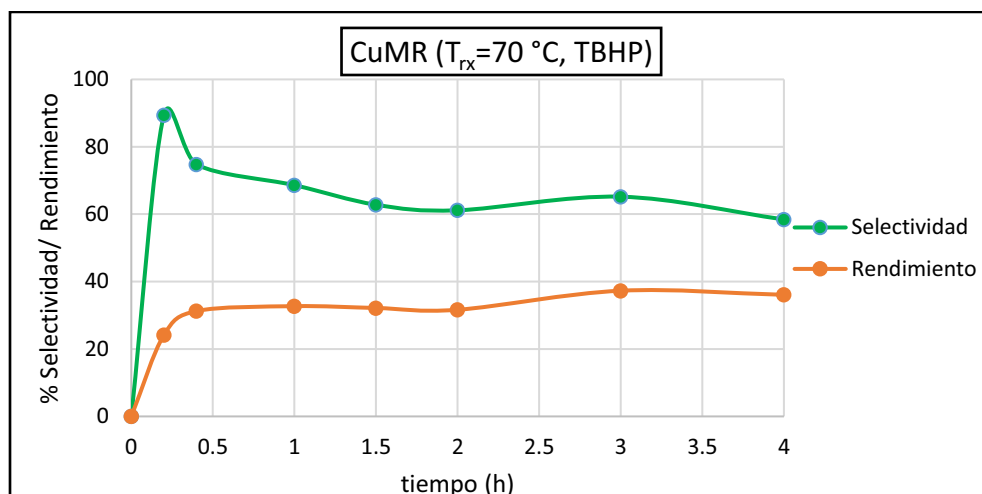
$$\text{Ecuación 6} \quad \text{mmol Estireno} = \frac{\text{Area} + 10632}{1 \times 10^8}$$

$$\text{Ecuación 7} \quad \text{mmol Benzaldehído} = \frac{\text{Area} + 4849.7}{8 \times 10^7}$$

Debido a la ausencia de un estándar interno, se midieron por triplicado las muestras de cada reacción y se utilizaron los datos que arrojaron un número de cuentas similares, de disolvente, similares a las de las CC.

Con las ecuaciones 6 y 7 se determinan los mmoles de cada compuesto posteriormente se emplearon las ecuaciones 3, 4 y 5, sustituyendo al ciclohexeno por estireno, para determinar conversión, rendimiento y selectividad respectivamente. Debido a que no se contaron con más estándares de los otros productos de reacción, la selectividad y rendimiento sólo fueron determinados para benzaldehído, que es el producto de interés en este estudio.

La selectividad para benzaldehído no presentó cambios en cuanto a su tendencia en las reacciones realizadas, por lo tanto, se presenta la Gráfica 7 como un ejemplo de la tendencia de ésta para las reacciones en general.

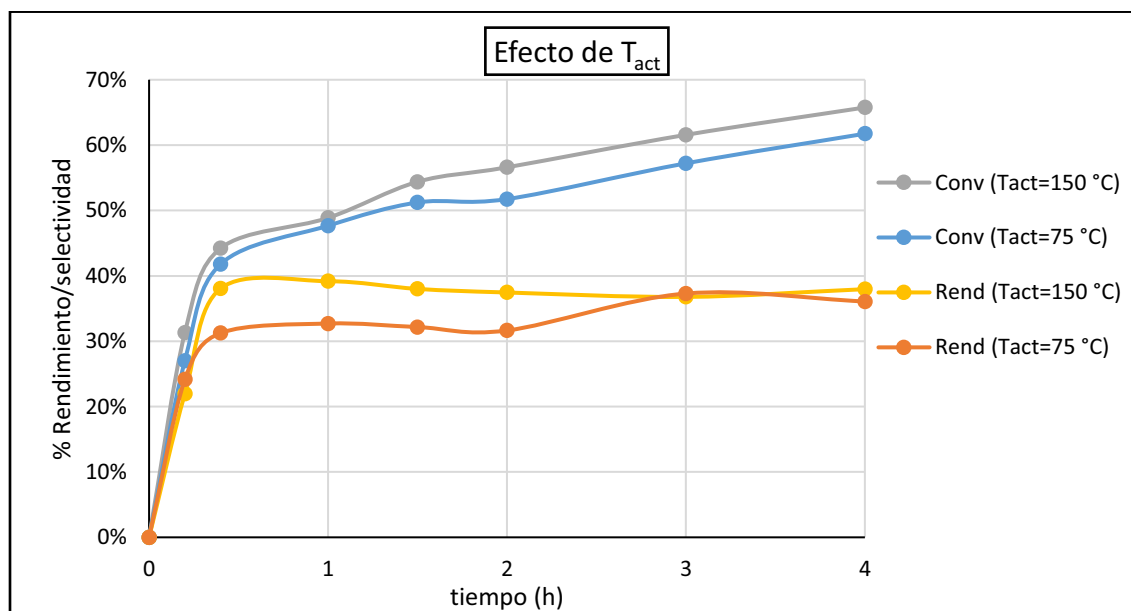


Gráfica 7. Tendencia de la selectividad y el rendimiento a benzaldehído en la reacción S2.

Ya que el rendimiento está determinado por la selectividad y conversión, y como se muestra en la Gráfica 7 el benzaldehído presenta una elevada selectividad al inicio de la reacción que posteriormente va disminuyendo, pero no así su rendimiento lo que indica que no se degrada, sino que no se produce con tan alta selectividad como al inicio de la reacción.

#### a) Determinación de temperatura de activación

Como continuación a las pruebas realizadas de activación del CuMR, reportado en la Figura 33, se consideró la diferencia en cuanto a sitios activos disponibles si el CuMR se evacuaba a una temperatura de activación de 150 o 75 °C, considerando esta última temperatura para tener un mayor acercamiento verde de la reacción. Los resultados de estas reacciones S2 ( $T_{act}=75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y S4 ( $T_{act}=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

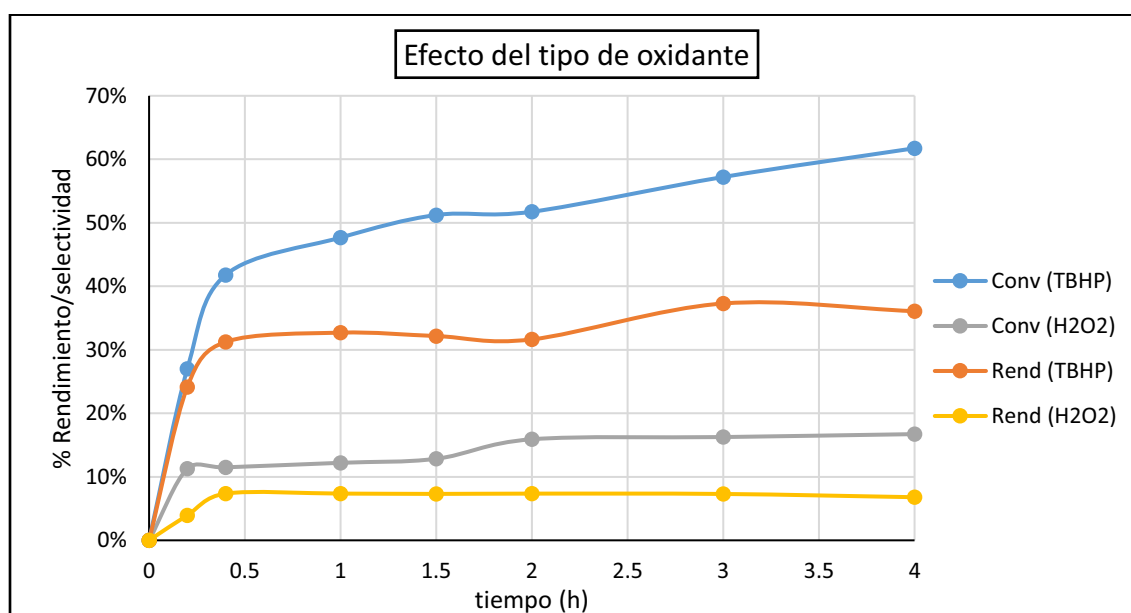


Gráfica 8. Comparación de las reacciones S2 y S4.

La actividad cuando el CuMR se activa a 150 °C es 1.09 veces la obtenida a 75 °C (respecto a la conversión en un tiempo de 4 horas), pero considerando que es el doble de temperatura para obtener, por ejemplo, tras 2 horas de reacción, un aumento en el rendimiento del 6% en la conversión, parece no conveniente. El rendimiento de catalizador recuperado fue ligeramente superior en S2 y podría deberse a una mayor lixiviación del catalizador en S4. Con estos resultados, se utilizó una  $T_{act}= 75\text{ }^{\circ}\text{C}$  para las demás reacciones.

## b) Determinación del tipo de oxidante

Para determinar qué tipo de oxidante sería el óptimo para la oxidación del estireno que probaron algunos reportados. Están reportados principalmente 3 oxidantes para este tipo de reacción:  $\text{H}_2\text{O}_2$ , TBHP y  $\text{O}_2$  [10] [58] [59]. En la Gráfica 7 se muestran las conversiones obtenidas en las reacciones S2 (TBHP) y S6 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).



Gráfica 9. Comparación de las reacciones S2 y S6.

En la Gráfica 9 se puede observar que el TBHP mostró ser mejor oxidante que el  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esto puede deberse a que el agua contenida en el reactivo  $\text{H}_2\text{O}_2$  ya que era 50 % agua v/v y como se ha mencionado ocupará los sitios activos del M-MOF-74, o al menos competirá por hacerlo, dado su alto carácter polar y la condición de insaturados y expuestos de los centros activos.

El mecanismo general en el que actúan los peróxidos con los MOF en la oxidación de olefinas requiere formar una especie M-O-O-R y posteriormente ataque a la olefina, Figura 41,

[10] Yao, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, **394**, 57-65.

[58] Cancino, et al., *Catalysis Science & Technology*, 2014, **4**, 2599-2607.

[59] Sun, et al., *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2016, **119**, 305-318.

formando un epóxido y rompiendo el enlace O-O [43]. La energía para romper este enlace se ha reportado menor en el TBHP que en el  $\text{H}_2\text{O}_2$  [60] y también se considera que a temperaturas mayores a 60 °C puede descomponerse el  $\text{H}_2\text{O}_2$  [61], estas razones pueden explicar el abrupto decaimiento tanto en conversión como en rendimiento a benzaldehído en la reacción S6.

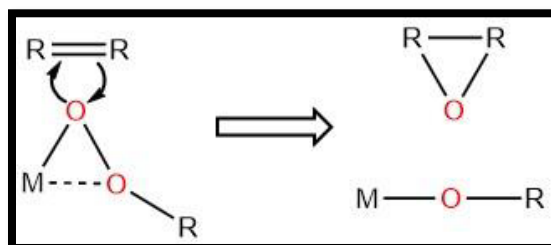


Figura 41. Propuesta de oxidación de olefinas con peróxidos y MOFs mediante la formación de epóxido.

Finalmente, la cantidad de catalizador recuperado en S6 no fue ni la mitad del que se recuperó en S2, lo cual evidencia una nanomerización o colapso de la estructura M-MOF-74 más allá de una simple desactivación o envenenamiento de los sitios activos, por el  $\text{H}_2\text{O}$ , como en otros trabajos se ha observado [44].

### c) Determinación de temperatura de reacción

La temperatura de reacción es tal vez la variable más importante en una reacción catalítica. En literatura se ha reportado valores de T para esta reacción de 55 a 90 °C siendo el más común 75 °C [10] [57]. Por tal motivo se evaluó a un límite superior de 95 °C (S3) y una  $T_{rx}$  mínima pero controlable de 45 °C (S1) Los resultados se muestran en la Gráfica 10, comparados con la reacción a la temperatura tomada como estándar 75 °C (S2).

[10] Yao, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, **394**, 57-65.

[43] Dhakshinamoorthy, et al., *Chemistry A European Journal*, 2016, **22**, 8012-8024.

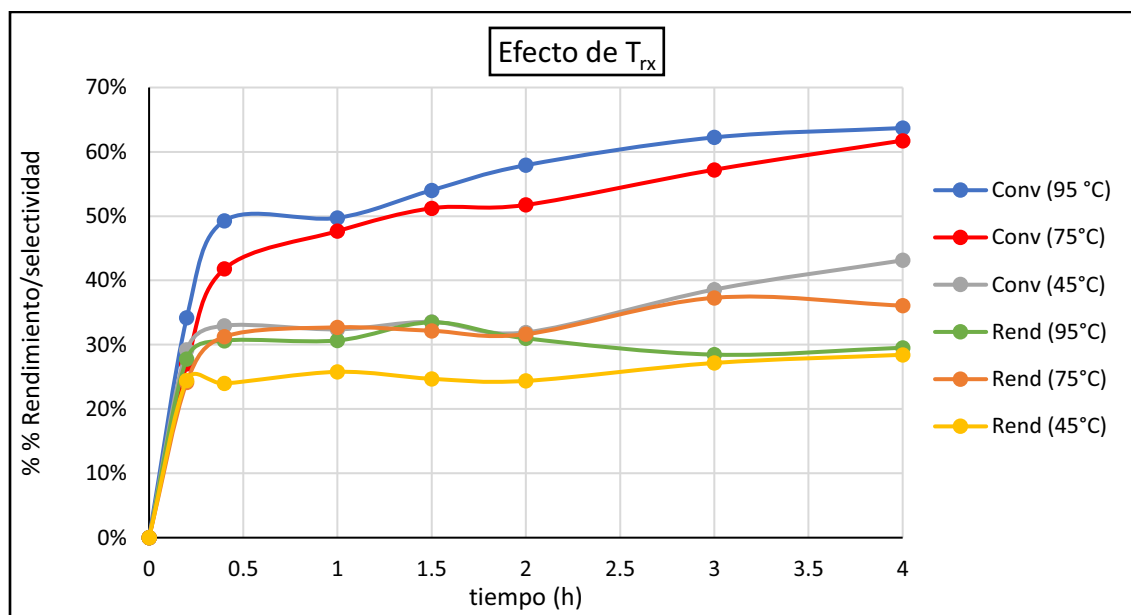
[44] Ruano, et al., *ChemCatChem*, 2015, **4**, 674-681.

[57] Maurya, et al., *Journal of Coordination Chemistry*, 2012, **65**, 2903-2918.

[60] Solans Monfort, et al, *Dalton Transactions*, 2011, **26**, 6868-6876.

[61] Saux, et al., *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2012, **3**, 57-66.





Gráfica 10. Comparación de las reacciones S1, S2 y S3.

La recuperación del CuMR resultó mucho menor en S3, lo que sugiere que el catalizador pudo verse afectado a temperaturas elevadas, esto no refleja su estabilidad, sino que la simple desaglomeración de estos cristales a mayor temperatura podría dificultar su recuperación, debido a una lixiviación. Las fases de cada CuMR no se vieron afectadas por la temperatura según se reportó por PXRD en la Figura 42 más adelante.

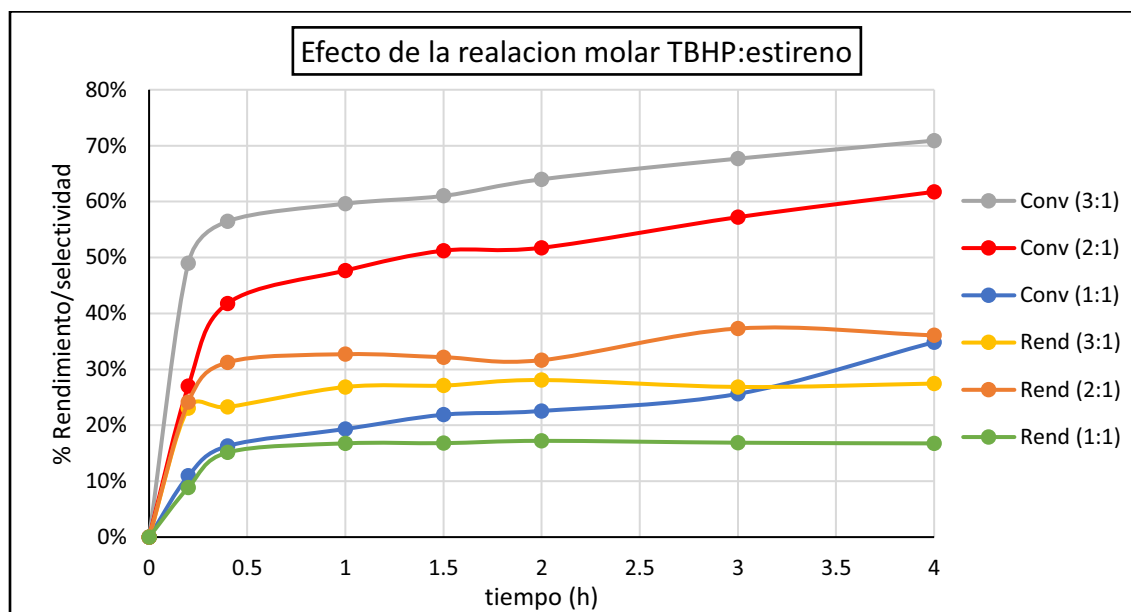
Se obtuvo un aumento, a las 2 horas, del 6% de conversión y sin cambios significativos en el rendimiento a benzaldehído en la reacción S3 respecto a S2, incluso el rendimiento de S2 a benzaldehído a 4 horas de reacción resultó menor y la conversión prácticamente igual que S3. Esto puede deberse a la inestabilidad del benzaldehído en esas condiciones de reacción lo cual pudiera dar pie a otros productos de reacción aunado a que se ha reportado una fácil descomposición del TBHP a temperaturas mayores de 75 °C [58].

Por el contrario, la conversión y rendimiento a benzaldehído de S1, a 2 horas, resulta ser el 62 y 77% respectivamente de S2, por lo que la conversión puede ser pobre pero el rendimiento es considerable. Si el único interés es la obtención del benzaldehído, sobre otros productos de valor como el óxido de estireno, se podría optar por llevar a cabo la reacción a 45 °C en 2 horas. Sin embargo, creemos que resulta más representativo y da lugar a un mejor entendimiento del comportamiento del catalizador contar con más productos de reacción. Por ello se optó por seleccionar 75 °C como la  $T_{rx}$  ideal para estos estudios.

[58] Cancino, et al., *Catalysis Science & Technology*, 2014, **4**, 2599-2607.

#### d) Determinación de la proporción TBHP: estireno (mmol)

La Gráfica 11 muestra el efecto de la cantidad de oxidante necesaria para la oxidación del estireno. Se analizaron 3 reacciones variando la relación (en moles de TBHP: estireno): S2 (2:1), S7 (3:1) y S8 (1:1), con el objetivo de determinar la relación óptima para la obtención de benzaldehído.



Gráfica 11. Comparación de las reacciones S2, S7 y S8.

Existió una marcada diferencia en la cantidad de CuMR recuperado que fue inversa a la cantidad de TBHP agregada a la reacción, como se muestra en la Tabla 27. Puede atribuirse este fenómeno a la alta actividad del CuMR con más moléculas de TBHP.

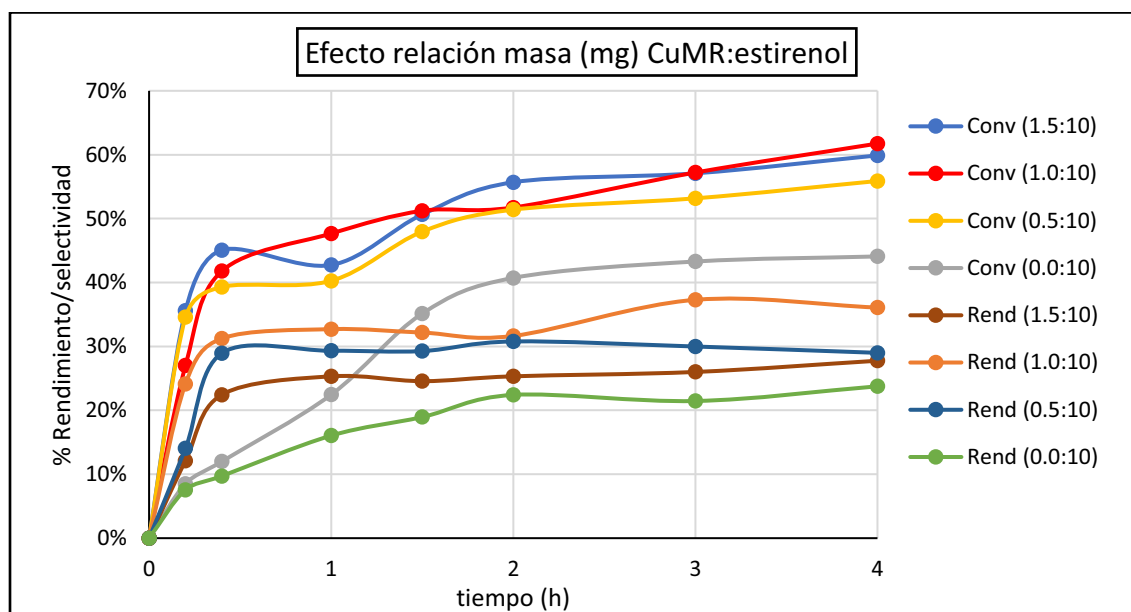
Los resultados fueron muy claros en ambos casos, tanto en conversión y rendimiento. La conversión, a 2 horas de reacción, de S7 es mayor en un 25% que la de S2 y casi el triple que S8, mientras que el rendimiento a benzaldehído resultó ser ligeramente mayor en S2 que en S7 y casi el doble que S8. Además, a partir de las 4 horas de reacción el rendimiento en S7 comienza a decaer.

Si es verdad que a mayor oxidante se tiene una mayor conversión, también al tener una elevada concentración de oxidante puede reaccionar de nuevo con el benzaldehído formado y el aumento de TBHP va acompañado de un aumento de decano (disolvente de TBHP) lo cual cambiaría la polaridad de la mezcla de reacción disminuyendo la selectividad de benzaldehído y aumentándola a fenilacetaldehído [58]. Por estos motivos, la selección de una relación molar de 2:1 (TBHP: estireno) resulta la adecuada para la síntesis de benzaldehído en estas condiciones.

[58] Cancino, *et al.*, *Catalysis Science & Technology*, 2014, **4**, 2599-2607.

### e) Determinación de relación catalizador: estireno (masa)

Se determinó la relación de masa de catalizador:estireno óptima para la síntesis de benzaldehído, así como la conversión y rendimientos obtenidos en ausencia del CuMR. En la Gráfica 12 se muestran las 4 reacciones: S2 (1:10), S9 (0:10) que también funciona como blanco, S10 (0.5:10) y S11 (1.5:10).



Gráfica 12. Comparación de las reacciones S2, S9, S10 y S11.

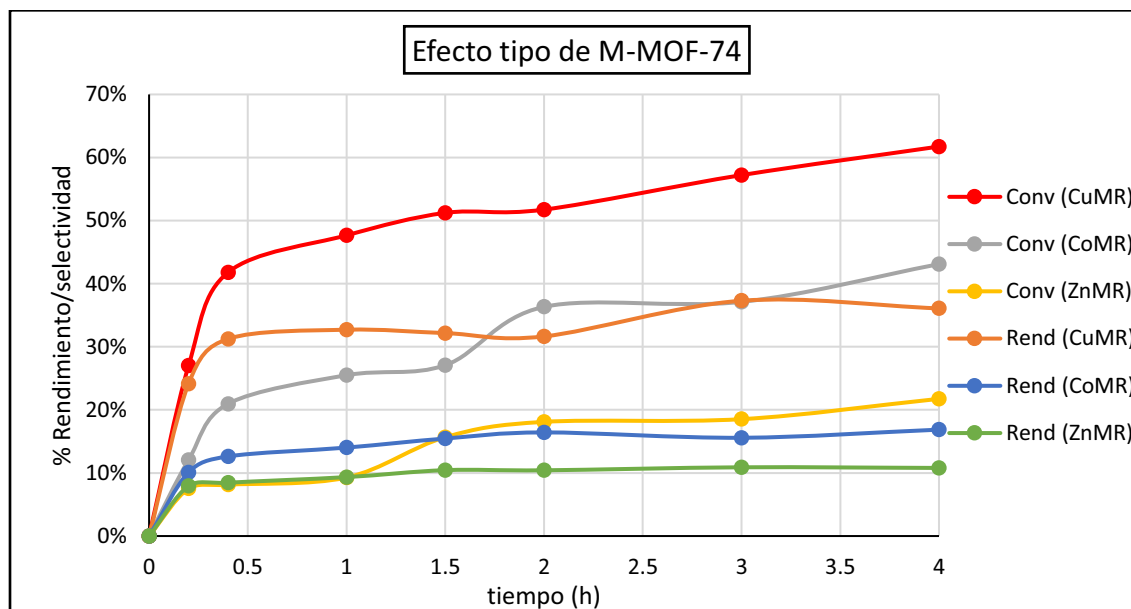
A las 2 horas de reacción no se encontró diferencia significativa en cuanto a la conversión entre las reacciones S2, S11 y S10, pero sí en el blanco (S9) que presenta en promedio alrededor de un 30% menos respecto a las 3 primeras reacciones. Tanto el rendimiento para benzaldehído, a 2 horas, de S10 y S2 resulta muy similar y un 25% respecto a S11, respectivamente, pero siguiendo la reacción a 4 horas se observa que S2 es la que genera el mayor rendimiento a benzaldehído de estas cuatro reacciones.

El hecho de que la cantidad de catalizador agregada a la reacción no sea directamente proporcional a la conversión y/o rendimiento a benzaldehído podría deberse a que la cantidad de compuestos (oxidante y olefina) que pueden adsorberse en el catalizador son menores debido a que las partículas del catalizador están separadas (a elevadas cantidades de CuMR) [57]. Aunado a que en la catálisis heterogénea la conversión no tiene que ser directamente proporcional a la cantidad de catalizador, ya que puede generarse un efecto de competencia entre las partículas del catalizador por una concentración dada de reactivo (oxidante). Por lo tanto, la reacción S2 tiene la relación óptima de catalizador: estireno para la síntesis de benzaldehído.

[57] Maurya, *et al.*, *Journal of Coordination Chemistry*, 2012, **65**, 2903-2918.

#### f) Tipo de M-MOF-74

Una vez optimizadas las condiciones de reacción, se probaron los diferentes M-MOFs-74 sintetizados en condiciones sostenibles ( $T_a$  y metanol), CuMR (S2), CoMR (S12) y ZnMR (S13). En la Gráfica 13 se muestran los resultados de estas reacciones.



Gráfica 13. Comparación de las reacciones S2, S12 y S13.

El orden que siguieron los M-MOFs-74 tanto de conversión como selectividad a benzaldehído fue el siguiente CuMR>CoMR>ZnMR. A tiempo de 2 horas, S2 mostró una conversión 42% mayor que S12 y casi el triple que S13, y el rendimiento a benzaldehído de S2 fue casi el doble que S12 y el triple de S13. S12 y S13 presentaron una menor conversión incluso que el blanco y pueden considerarse inhibidores de la reacción.

El orden de actividad de los M-MOFs-74 puede obedecer tanto a su porosidad o a su potencial redox, ya que al tener una menor energía que superar el CuMR en su transición de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  respecto a  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  le será más sencillo completar los ciclos catalíticos [44]. La actividad del Cu-MOF-74 por lo tanto fue superior a la de Co-MOF-74, en cuanto a conversión total, en la reacción de oxidación de estireno y ciclohexeno. El potencial redox negativo de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$  explica la baja actividad de ZnMR en reacciones de oxidación como en este caso.

El porcentaje de recuperación de los catalizadores fue similar para el CoMR y el ZnMR (alrededor de 50%), para el CuMR fue ligeramente mayor, 68%, lo que sugiere que pudo haber más lixiviación en los 2 primeros catalizadores.

[44] Ruano, *et al.*, *ChemCatChem*, 2015, **4**, 674-681.

### g) Oxidación de estireno en condiciones óptimas sin disolvente

Como última prueba el CuMR se utilizó en una reacción sin disolvente a 2 horas ya que se ha encontrado una mejor conversión y rendimiento a benzaldehído de esta manera [10], pero con la limitante de no poder seguirla cinéticamente por CG debido a la baja cantidad de volumen. Los resultados de esta reacción (S5) así como los de las anteriores se reportan en la Tabla 27.

La conversión y el rendimiento de S5 (reacción sin disolvente y a condiciones óptimas) resultaron mayores que las generadas por S2, lo que podría deberse a que las interacciones entre oxidante, catalizador y estireno se favorecen al no tener un sistema diluido más que en el decano proveniente del TBHP. Considerando la “teoría de las colisiones” será más probable que los reactivos choquen de esta manera con una orientación determinada para llevar a cabo la reacción [62].

En esta reacción fue donde más cantidad de catalizador se recuperó, aparte del efecto de una menor dilución otro factor fue la cantidad de alícuotas que se tomaron, que fue 5 veces menos que las otras reacciones y en cada toma se retiraba una cantidad de catalizador.

Tabla 27. Resultados de reacciones a tiempo de 2 horas.				
Reacción	Conversión	Rendimiento	Selectividad	%Cat Recuperado
S1	32%	24%	76%	58%
S2	52%	32%	61%	58%
S3	58%	31%	54%	41%
S4	57%	37%	66%	60%
<b>S5</b>	<b>75%</b>	<b>35%</b>	<b>46%</b>	<b>82%</b>
S6	16%	7%	46%	25%
S7	64%	28%	44%	42%
S8	23%	17%	76%	67%
S9	41%	22%	55%	NA
S10	51%	31%	60%	57%
S11	56%	25%	45%	57%
S12	36%	16%	45%	51%
S13	18%	10%	58%	51%

### h) PXRD de M-MOFs-74 después de la oxidación de estireno

Al igual que en la reacción de oxidación de ciclohexeno, los catalizadores M-MOF-74 se caracterizaron por difracción de rayos X en polvo antes y después de cada reacción, para determinar si mantuvieron sus estructuras o se degradaron por las condiciones a las que fueron sometidos.

[10] Yao, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, **394**, 57-65.

[62] Atkins P. W., *Química Física*, 6ta ed., 1999, 824.

Se consideran como principales variables que pudieran afectar a la estabilidad de los catalizadores Cu-MOF-74, la temperatura y el tipo de oxidante utilizado. En la Figura 42 se muestran los estudios para los catalizadores obtenidos en las reacciones S1 ( $T_{rx}= 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), S2 ( $T_{rx}= 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), S3 ( $T_{rx}= 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y S6 (oxidante=  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

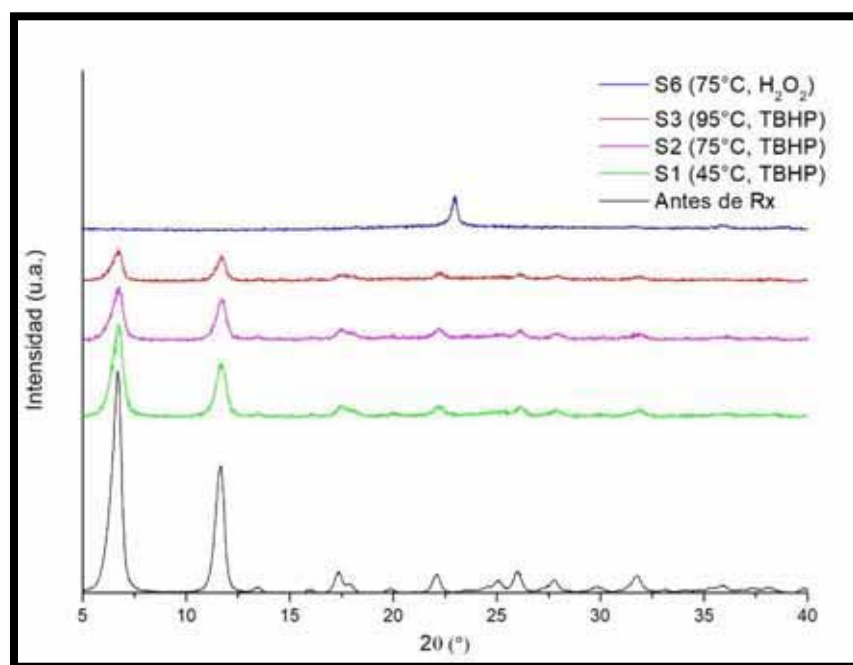


Figura 42. Difractogramas de CuMR usado como catalizador.

Las intensidades de los difractogramas, de la Figura 42, de los catalizadores después de una reacción disminuyen debido a que solamente se empleó una separación por filtración y un breve secado, al igual que los analizados después de la reacción de ciclohexeno.

En la reacción S6, en la que se usó  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante, claramente se observa que el CuMR no mantuvo la estructura de Cu-MOF-74 y pudo deberse al colapso de la estructura por el agua que se añade en la fuente de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Mientras, el efecto de la temperatura parece disminuir aún más la intensidad de los CuMR. Por otra parte, la anchura de las reflexiones de los difractogramas parece ensancharse con la temperatura. Ambos hechos, la disminución de intensidad y el ensanchamiento de las señales sugieren que este Cu-MOF-74, aunque mantiene su estructura cuando el TBHP es el oxidante, reduce el tamaño de sus dominios cristalinos con la temperatura de reacción.

Finalmente, en la Figura 43 se muestran los difractogramas de las muestras CoMR y ZnMR después de su uso como catalizadores en las reacciones S12 y S13, respectivamente.

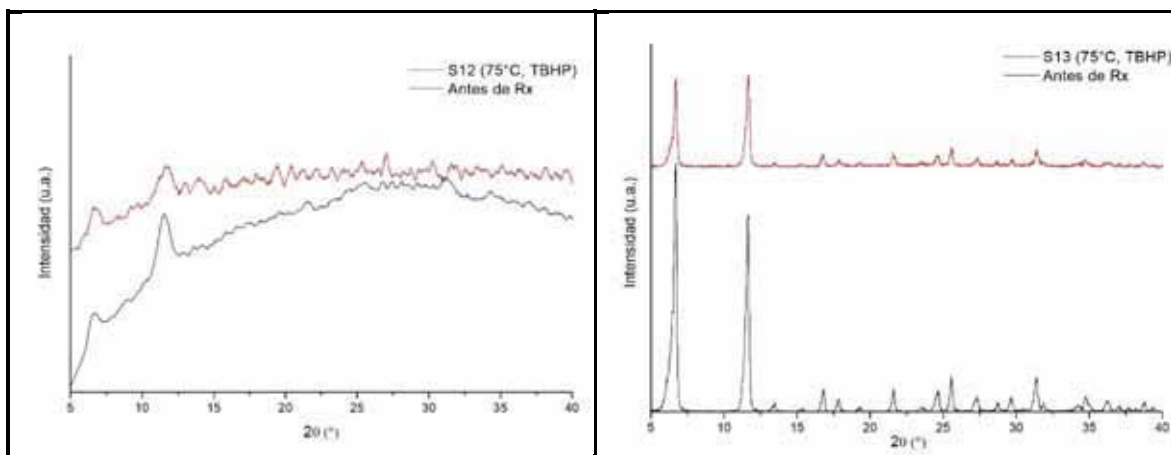


Figura 43. PXRD de M-MOFs-74 usados en oxidación de estireno. Izquierda CoMR; derecha ZnMR.

Tanto CoMR como ZnMR no presentaron cambios en sus fases y por lo tanto se considera que mantienen sus estructuras como M-MOFs-74. Por tanto, es previsible que se pudieran volver a ser utilizados como catalizadores en un segundo ciclo de reacción de oxidación bajo las mismas condiciones.

#### VIII.4 Método de estrella verde para evaluación de los procesos

Con el fin de conocer que tan verde fue cada proceso realizado, se compararon tanto la síntesis del Zn-MOF-74 (ZnMR) como la síntesis de benzaldehído a partir de estireno, ambos con procesos convencionales reportados en literatura. Para facilitar estas comparaciones se utilizó el método de la estrella verde mencionado en la sección IV2.2.

##### VIII.4.1 Evaluación de métodos de síntesis de M-MOF-74 por estrella verde

Para la comparación de la síntesis del Zn-MOF-74 se eligió como una metodología tradicional la reportada por Rosi, *et al.* (2004), considerando 5 lavados y escalarlo 10 veces más para tener las mismas cantidades de masa inicial del dhtp. En la Tabla 28 se muestran las principales condiciones, características y reactivos de la síntesis tradicional [40] con la realizada en este trabajo.

Tabla 28. Reactivos, condiciones y rendimiento de síntesis M-MOF-74.		
	CuMR	Rosi <i>et al.</i> , 2004
Sal metálica	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Disolvente	Metanol	DMF, 2-propanol, agua (20:1:1)
Temperatura	$T_a$ (20-25 °C)	105 °C
Tiempo de síntesis	20 horas	20 horas

[40] Rosi, *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **127**, 1504-1518.

Lavados	5 con metanol	3 con DMF y 2 con metanol
Residuos	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub> COOH diluidos	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> y HNO <sub>3</sub> diluidos
%Rendimiento	79%	51%

Con los principales datos de reactivos de cada síntesis y con las mismas referencias [22] [23] que en la sección IV2.2, así como con hojas de seguridad de empresas que fabrican reactivos químicos [63] [64] se realizó la Tabla 29, omitiendo al dhtp en el análisis ya que no puede ser una variable para la síntesis de M-MOFs-74. Al igual que la Tabla 3, la escala fue del 1 al 3 donde: 3 es para un compuesto lo menos verde y 1 lo más verde posible según la asignación reportada en literatura [3].

Tabla 29 Valoración de cada compuesto utilizado o generado en la síntesis de M-MOF-74. Xi: irritante, Xn: perjudicial, T: tóxico, F: flamable, C: corrosivo, Ox: oxidante.						
	Compuesto	Símbolo de peligro	Daños a la salud	Daño ambiental	Riesgos químicos	Degradación
Reactivo	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	T	1	2	1	2
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O	C, Xi	2	1	2	1
Disolvente	Metanol	F, T	2	1	2	1
	DMF	F, T, Xi	3	3	2	3
Residuo	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O en disolución	T	1	2	1	2
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O en disolución	C, Xi	2	1	2	1
	HNO <sub>3</sub> diluido	Ox, C, Xi	3	3	3	3
	CH <sub>3</sub> COOH diluido	F, C	1	1	2	1
	Metanol	F, T	2	1	2	1
	DMF	F, T, Xi	3	3	2	3

Con los datos obtenidos de la Tabla 29 se pueden evaluar ciertos parámetros principios de la Química Verde como se reportó en la Tabla 30 basándose en la metodología de literatura [3], en donde el valor de verdor es inverso que en la Tabla 3 (1= poco acercamiento verde; 3= máximo de acercamiento verde).

[3] Ribeiro, *et al.*, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2010, **3**, 149-159.

[22] <https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/search/> Recuperado el 21/11/2017.

[23] <https://www.nlm.nih.gov/> Recuperado el 21/11/2017.

[63] <https://www.sigmaaldrich.com/> Recuperado el 22/11/2017.

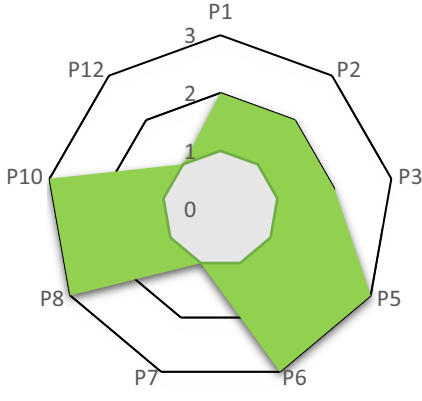
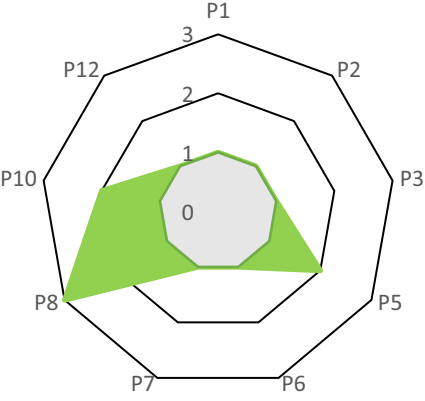
[64] <https://www.glenthams.com/en/> Recuperado el 28/11/2017.



Tabla 30. Evaluación de los principios de Química Verde en la síntesis de M-MOF-74.				
	CuMR		Rosi <i>et al.</i> , 2004	
Principio	Valor	Explicación	Valor	Explicación
P1 Prevención de residuos	2	CH <sub>3</sub> COOH diluido: C Metanol: T	1	HNO <sub>3</sub> diluido: C, Xi Metanol: T DMF: T, Xi
P2 Economía atómica	2	Relación 2:1 (M:L) %R= 79% 1 subproducto	1	Relación 2.1:1 (M:L) %R= 51% 1 subproducto
P3 Síntesis química menos peligrosa	2	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O: T Metanol: T	1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O: C, Xi DMF: T, Xi
P5 Disolventes no tóxicos o biodegradables	3	Metanol: Biodegradable	2	DMF: Poco biodegradable Metanol: biodegradable
P6 Eficiencia energética	3	T <sub>a</sub> por 20 horas	1	105 °C por 20 horas
P7 Materias primas renovables	1	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O: NR	1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O: NR
P8 Reducción de derivados	3	No es necesario grupos protectores	3	No es necesario grupos protectores
P10 Productos biodegradables	3	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> en disolución: Parcialmente Metanol: Si CH <sub>3</sub> COOH diluido: Si	2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> en disolución: Si Metanol: Si DMF: Parcialmente HNO <sub>3</sub> diluido: Parcialmente
P12 Disminución de accidentes	1	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O: T Metanol: F, T	1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O: C, Xi DMF: F, T, Xi Metanol: F,T
TOTAL		20		13

Como resumen de la evaluación de los 2 procesos se representa cada principio de Química verde evaluado mediante una Gráfica de estrella como se muestra en la Tabla 31, también se calcula la energía utilizada considerando una estufa universal UN30, para la síntesis solvotérmica, y con un agitador magnético C-MAG HS 10, para la síntesis de CuMR. Se considera la energía de agitación (200 rpm) del CuMR despreciable ya que representa el 13% de la capacidad de agitación y sin calentar la disolución no es cuantificable, finalmente se calcula la emisión de CO<sub>2</sub> como se calculó en la Tabla 5 utilizando un valor de conversión reportado [24].

[24] Comisión para la Cooperación Ambiental, *Emisiones atmosféricas de las centrales eléctricas en América del Norte*, 2011, 34.

Tabla 31. Estrella verde de síntesis de M-MOF-74 e impacto ambiental.		
	CuMR	Rosi <i>et al.</i> , 2004
Estrella verde		
Energía (Wh)	$E \approx 0$	$E = (1500W)(20h)(0.32) = 9,600$ (32% de potencia)
Emisión (CO <sub>2</sub> por Wh)	0 Kg de CO <sub>2</sub>	6.28 Kg de CO <sub>2</sub>

Resulta muy evidente la diferencia en cuanto a las gráficas de estrellas verdes de cada método y muy obvio el efecto en cuanto a la emisión de CO<sub>2</sub> de acuerdo a la diferencia de temperaturas de síntesis, no se consideró la energía que se utiliza en la centrifugación por ser la misma para ambos procesos.

#### VIII.4.2 Evaluación de métodos de síntesis de benzaldehído por estrella verde

Como prueba final para evaluar que tan verde fue la síntesis de benzaldehído con la reacción optimizada, S5, se comparó con otra reacción optimizada en literatura [57]. En la Tabla 32 se muestran las generalidades de ambas síntesis.

Tabla 32. Generalidades de la síntesis de benzaldehído.		
	S5	Maurya <i>et al.</i> , 2012
Reactivos	Estireno	Estireno
Oxidante	TBHP	TBHP
Oxidante: reactivo (mmol)	2:1	2:1
Catalizador	Cu-MOF-74	Complejo de Cu encapsulado en zeolita: [Cu <sup>II</sup> (acpy-oap)Cl]-Y
Disolvente	Acetonitrilo	Acetonitrilo
Condiciones de reacción	2 horas a 75 °C	7 horas a 80 °C
Conversión de reactivo	75%	60%
Selectividad de benzaldehído	46%	18%

[57] Maurya, *et al.*, *Journal of Coordination Chemistry*, 2012, **65**, 2903-2918.

Subproductos	*Óxido de estireno *Fenilacetaldehído	Óxido de estireno Fenilacetaldehído
--------------	--	--

\*Posiblemente, ya que no se confirmaron con estándares.

Igual que en la sección VIII.4.1 se evaluó cada compuesto que participó o fue generado en la reacción y se muestra en la Tabla 33.

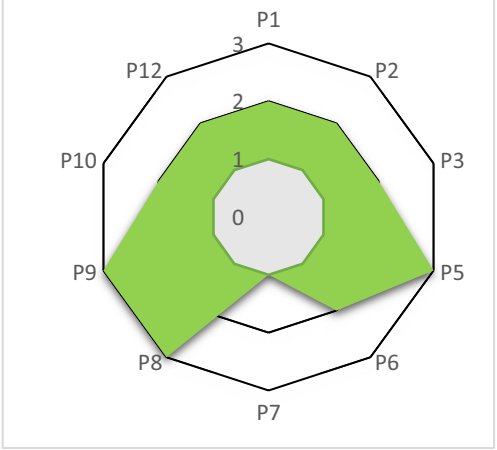
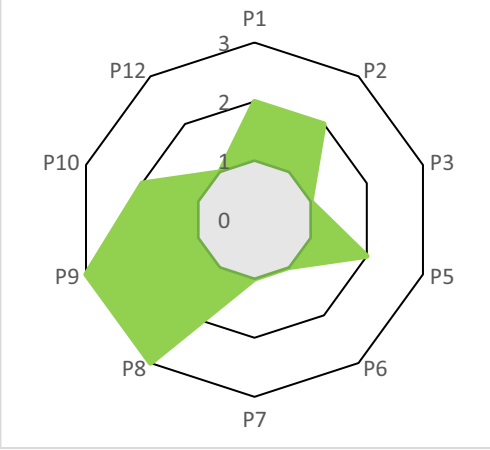
Tabla 33. Valoración de cada compuesto utilizado o generado en la síntesis de benzaldehído. Xi: irritante, Xn: perjudicial, T: tóxico, F: flamable.						
	Compuesto	Símbolo de peligro	Daños a la salud	Daño ambiental	Riesgos químicos	Degradación
Reactivo	Estireno	Xi	2	1	2	1
	TBHP	Xi, F	2	2	2	2
Disolvente	Acetonitrilo	Xi, F	2	2	2	2
Producto	Benzaldehído	Xn	2	1	1	1
	Óxido de estireno	T, F	3	2	2	2
	Fenilacetaldehído	Xi	2	2	1	1
Residuo	Estireno en disolución	Xi	2	1	2	1
	TBHP diluido	Xi	2	2	2	2
	Acetonitrilo diluido	Xi	2	2	2	2

De igual manera se generó una nueva Tabla, 34, donde se reportó el valor asignado a cada principio de Química Verde.

Tabla 34. Evaluación de los principios de Química Verde en la síntesis de benzaldehído.				
	S5		Maurya et al., 2012	
Principio	Valor	Explicación	Valor	Explicación
P1 Prevención de residuos	2	Estireno en disolución: Xi TBHP diluido: Xi	2	Estireno en disolución: Xi Acetonitrilo diluido: Xi TBHP diluido: Xi
P2 Economía atómica	2	Sin exceso de TBHP, al menos 2 subproductos	2	Sin exceso de TBHP, 2 subproductos
P3 Síntesis química menos peligrosa	2	Estireno: Xi TBHP: Xi	1	Estireno: Xi Acetonitrilo: Xi TBHP: Xi
P5 Disolventes no tóxicos o biodegradables	3	Sin disolvente	2	Acetonitrilo: Puede tratarse
P6 Eficiencia energética	2	75 °C por 2 horas	1	80 °C por 7 horas
P7 Materias primas renovables	1	Estireno: NR TBHP: NR	1	Estireno: NR Acetonitrilo: NR TBHP: NR

P8 Reducción de derivados	3	No es necesario grupos protectores	3	No es necesario grupos protectores
P9 Uso de catalizadores	3	Cu-MOF-74	3	[Cu <sup>II</sup> (acpy-oap)Cl]-Y
P10 Productos biodegradables	2	Benzaldehído: si Óxido de estireno: Difícilmente Fenilacetaldehído: si	2	Benzaldehído: si Óxido de estireno: Difícilmente Fenilacetaldehído: si
P12 Disminución de accidentes	2	Estireno: Xi TBHP: T	1	Estireno: Xi Acetonitrilo: F TBHP: T
TOTAL		22		18

Finalmente, en la Tabla 35 se determinó la estrella verde de cada proceso, se realizó la cuantificación de energía gastada y CO<sub>2</sub> emitido como en la Tabla 31, considerando la síntesis en un sistema de reflujo con una parrilla con agitador magnético C-MAG HS 10.

Tabla 35. Estrella verde de síntesis de M-MOF-74 e impacto ambiental.		
	S5	Maurya, et al., 2012
Estrella verde		
Energía (Wh)	$E = (1500W)(2h)(0.15) = 450$ (15% de potencia)	$E = (1500W)(7h)(0.16) = 1680$ (16% de potencia)
Emisión (CO <sub>2</sub> por Wh)	0.29 Kg de CO <sub>2</sub>	1.1 Kg de CO <sub>2</sub>

Se corroboró que a pesar de que la síntesis reportada por Maurya, *et al.* (2012) resultó de buen acercamiento verde, la reacción sin uso de disolvente mejora estos parámetros. No solo se obtiene una conversión mayor y una selectividad a benzaldehído 2.5 veces mayor con Cu-MOF-74 respecto al [Cu<sup>II</sup>(acpy-oap)Cl]-Y, si no que también el proceso ocurre a menos de una tercera parte del tiempo, por lo que resulta de mucho menor impacto ambiental como se observó en el análisis por estrella verde.

## IX. Conclusiones

Se logró la obtención de benzaldehído a partir de la oxidación de estireno, seguida por cromatografía de gases, con el Cu-MOF-74 que fungió como catalizador heterogéneo, éste al igual que otros catalizadores utilizados se prepararon en condiciones sostenibles.

La reacción de oxidación de estireno fue optimizada para tener una mayor selectividad a benzaldehído, estas condiciones fueron: temperatura de reacción de 75 °C, relación en masa 1:10 (M-MOF-74: estireno), relación molar 2:1 (TBHP: estireno), 2 horas de reacción y sin disolvente. Bajo condiciones óptimas se obtuvo una conversión de 75%, rendimiento y selectividad de benzaldehído de 35 y 46% respectivamente.

Las síntesis de los M-MOFs-74 fueron optimizadas para realizarse a temperatura ambiente y en metanol como único disolvente, para el Cu-MOF-74 resultó más interesante esto debido a que, a diferencia de otros M-MOFs-74, solo esta reportada en literatura su síntesis en DMF, lo cual sugiere una minimización de impacto ambiental considerable. Cada material fue caracterizado mediante FTIR, PXRD, SEM, TGA y isothermas de adsorción de N<sub>2</sub>. Ni-MOF-74 fue el único que presentó impurezas por PXRD, mientras que por isothermas de adsorción Cu-MOF-74 y Co-MOF-74 presentaron elevada porosidad que fue similar a la síntesis con DMF, incluso el Co-MOF-74 presentó mayor área superficial por BET.

Se optimizó la activación del M-MOF-74 mediante DRIFT, encontrando que en un tiempo menor a una hora con vacío y temperatura de 150 °C el material queda prácticamente libre de metanol coordinado y generando sitios abiertos del metal. Al utilizar en reacción un Cu-MOF-74 evacuado a 150 °C y otro a 75 °C no se encontraron diferencias significativas en la actividad catalítica, por lo que pudo mejorarse la temperatura de evacuación para el uso del Cu-MOF-74 como catalizador.

El orden de la actividad catalítica de los M-MOFs-74, tanto en la oxidación de estireno como la de ciclohexeno, fue: Cu-MOF-74>Co-MOF-74>Zn-MOF-74. Esto puede obedecer a la polaridad del centro metálico, el tamaño de poro, así como el área superficial que mostró cada material. También es de mucha importancia el hecho de que el Cu-MOF-74 presentó solamente el mecanismo radicalario, por lo tanto, puede ser utilizado para una selectividad en concreto. Se comprobó, por PXRD, que los catalizadores utilizados en reacciones que utilizaron TBHP como oxidante no fueron degradados y siguen presentando señales típicas de M-MOFs-74.

Finalmente fue demostrada, mediante el método de estrella verde, la disminución del impacto ambiental tanto de la oxidación de estireno para la obtención de benzaldehído como de la síntesis de M-MOF-74, ambos procesos comparados con sus análogos reportados en literatura. Esto implica una menor generación de energía de cada proceso y de forma directa una emisión menor de CO<sub>2</sub> por fuentes de termoeléctricas.

## X. Referencias

- [1] Marques Carlos Alberto, Machado Adélio A. S. C., *Foundations of Chemistry*, 2014, **16**, 125-147.
- [2] Morales Marina, Martinez Joel, Reyes Laura, Hernández Osnieski, Arroyo Gabriel, Obaya Adolfo, Miranda René, *Educación Química*, 2011, **22**, 240-248.
- [3] Ribeiro Gabriela, Costa Dominique y Machado Adélio, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2010, **3**, 149-159.
- [4] Duarte Rita C. C., Ribeiro M. Gabriela T. C., Machado Adélio A. S. C., *Journal of Chemical Education*, 2015, **92**, 1024-1034.
- [5] Marotta Raffaele, Somma Di Ilaria, Spasiano Danilo, Andreozzi Roberto, Caprio Vincenzo, *Chemical Engineering Journal*, 2011, **172**, 243-249.
- [6] Choudhary Vasant R., Dumbre Deepa K., *Applied Catalysis A: General*, 2010, **375**, 252-257.
- [7] Schlögl Robert, *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54**, 3465-3520.
- [8] Schoenecker Paul M., Carson Cantwell G., Jasuja Himanshu, Flemming Christine J. J., Walton Krista S., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**, 6513-6519.
- [9] Díaz-García Manuel, Mayoral Álvaro, Díaz Isabel, Sánchez-Sánchez Manuel, *Crystal Growth & Desing*, 2014, **14**, 2479-2487.
- [10] Yao Hong-Fei, Yang Yang, Lui Hui, Xi Fu-Gui, Gao En-Qing, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, **394**, 57-65.
- [11] Fu Yanghe, Xu Lai, Shen Huanmei, Yang Huan, Zhang Fumin, Zhu Weidong, Fan Maohong, *Chemical Engineering Journal*, 2016, **299**, 135-141.
- [12] <https://www.chemicalbook.com/> Recuperado el 21/11/2017.
- [13] Ellenhorn, M. J., D. G. Barceloux, *Medical Toxicology-Diagnosis and Treatment of Human Poisoning*, 1998, 956.
- [14] Verscheren K., *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. 4<sup>th</sup> ed. New York: John Wiley and Sons Inc., 2001, 1899.
- [15] Fu Min Hong, Alexander Martin, *Environmental Science and Technology*, 1992, **26**, 1540-1544.
- [16] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> Recuperado el 21/11/2017.
- [17] H. J. Nicholas, *Phytochemistry*. Vol II. New York: Van Nostrand Reinhold, 1971, 1971.
- [18] Satrio A. B. Justinus, Doraiswamy L. K., *Chemical Engineering Journal*. 2001, **82**, 43-56.
- [19] Anastas P. T., Warner T. C., *Green Chemistry: theory and practice*. New York: Oxford University Press, 1998.
- [20] Anastas P. T., Eghbali Nicolas, *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**, 301-312.
- [21] Ribeiro M. Gabriel T. C., Dominique A. Costa, Machado Adélio A. S. C., *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2010, **3**, 149-159.
- [22] <https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/search/> Recuperado el 21/11/2017.
- [23] <https://www.nlm.nih.gov/> Recuperado el 21/11/2017.
- [24] Comisión para la Cooperación Ambiental, *Emisiones atmosféricas de las centrales eléctricas en América del Norte*, 2011, 34.
- [25] EPA, *Toxicological Review of Toluene*, 2015, 27.
- [26] Bouwer Edward J., McCarty Perry L., *Ground Water*, 1984, **22**, 433-440.
- [27] EPA, *Locating and estimating air emissions from sources of styrene*, 1993.
- [28] Jessop Philip G., *Green Chemistry*, 2011, **13**, 1391-1398.
- [29] Capello Christian, Fishcer Ulrich, Hungerbühler Konrad, *Green Chemistry*, 2007, **9**, 927-934.
- [30] Fergal P. Byrne, Jin Saimeng, Paggiola Giulia, Patchey Tabitha H. M., Clark James H., Farmer Thomas J., Hunt J. Andrew, McElroy C. Robert, Sherwood James, *Sustainable Chemical Processes*, 2016, **4**, 1-24.

- [31] Brown Theodore L., LeMay H. Eugene, Bursten Bruce E., Ryrdge Julia R, *Química la Ciencia central*, 9na ed. México: Pearson Educación, 2004, 557-559.
- [32] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Compendium of Chemical Terminology Gold Book*, Version 2.3.3, 2014, 202.
- [33] Lloyd Lawrie, *Handbook of Industrial Catalysts*, Ney York: Springer, 2011, 2-8.
- [34] Llorente Pedro Leo, 2017, *Síntesis y aplicación catalítica de materiales MOF en reacciones de química fina*, Doctorado, Universidad Rey Juan Carlos.
- [35] Swathi R. S., Sebastian K. L., *Resonance*, 2008, **133**, 548-560.
- [36] Corma A., García H. y Labrés Xamena F. X., *Chemical Reviews*, 2010, **110**, 4606-4655.
- [37] Battem R. Stuart, Champness Beil R., Chen Champness Xia-Ming, Garcia-Martines Javier, Kitawa Susumu, Öhrström Lars, O'Keeffe Michael, Myunghyun Paik Suh, Reedijk Jan, *CrystEnCGomm*, 2012, **14**, 3001-3004.
- [38] Furukawa Horoyasu, Cordova Kyle E., O'Keeffe Michael, Yaghi Omar M., *American Association for the Advancement of Science*, 2013, **341**, 974.
- [39] Dey Chandan, Kundu Tanay, Biswal Bishnu P., Mallick Arijit, Banerjee Rahul, *Acta Crystallographica*, 2014, **B70**, 3-10.
- [40] Rosi Nathaniel L., Kim Jaheon, Eddaoudi Mohamed, Chen Banglin, O'Keeffe Michael, Yaghi Omar M., *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **127**, 1504-1518.
- [41] Wu Xiaofei, Bao Zongbi, Yuan Bin, Wang Jun, Sun Yingqiang, Luo Hongmei, Deng Shuguang, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, **180**, 114-122.
- [42] Villajos José Antonio, Orcajo Gisela, Martos Carmen, Botas Juan Ángel, Villacañas Jesús, Calleja Guillermo, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40**, 5346-5352.
- [43] Dhakshinamoorthy Amarajothi, Asiri Abdullah M., Garcia Hermenegildo, *Chemistry A European Journal*, 2016, **22**, 8012-8024.
- [44] Ruano Daniel, Díaz-García Manuel, Alfayate Almudena, Sánchez-Sánchez Manuel, *ChemCatChem*, 2015, **4**, 674-681.
- [45] Sanz Raúl, Martínez Fernando, Orcajo Gisela, Wojtas Lukasz, Briones Davis, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 2392-2398.
- [46] Sánchez-Sánchez Manuel, Getachew Negash, Díaz Kenya, Díaz-García Manuel, Chebude Yonas, Díaz Isabel, *Green Cemistry*, 2015, **17**, 1500-1509.
- [47] Garzón-Tovar L., Carné-Sánchez A., Carbonell C., Imaz I., Díazpoch D., *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 20819-20826.
- [48] Vornholt Simon M., Henkelis Susan E., Morris Russell E., *Dalton Transactions*, 2017, **46**, 8298-8303.
- [49] Miller James N., Miller Jane C., *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, 4ta ed. Madrid: Prentice Hall, 2002.
- [50] Faraldos Marisol, Goberna Consuelo, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, 2da ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2011.
- [51] McKinstry Colin, Cathcart Russell J., Cussen Edmund J., Fletcher Ashleigh J., Patwardhan Siddharth V., Sefcik Jan, *Chemical Engineering Journal*, 2016, **285**, 718-725.
- [52] Díaz-García Manuel, Sánchez-Sánchez Manuel, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, **190**, 248-254.
- [53] Tranchemontagne David J., Hunt Joseph R., Yaghi Omar M., *Tetrahedron*, 2008, **64**, 8553-8557.
- [54] Hu Yue, Lin Bin, He Peng, Li Youyong, Huang Yining, Song Yang, *ChemPubSoc Europe*, 2015, **21**, 18739-18748.
- [55] Alfayate Almudena, Márquez-Álvarez Carlos, Grande-Casas Marisol, Sánchez-Sánchez Manuel, Pérez-Pariente Joaquín, *Catalysis Today*, 2014, **227**, 57-64.
- [56] Ruano Sánchez Manuel, 2014, *Oxidación de ciclohexeno catalizada por materiales MOF preparados a temperatura ambiente*, Trabajo fin de grado en Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid.

- [57] Maurya Mannar R., Saini Priyanka, Haldar Chanchal, Chandraka Anil K., Chand Shri, *Journal of Coordination Chemistry*, 2012, **65**, 2903-2918.
- [58] Cancino Patricio, Paredes-García Verónica, Aguirre Pedro, Spodine Evgenia, *Catalysis Science & Technology*, 2014, **4**, 2599-2607.
- [59] Sun Wenliang, Hu Jianglei, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2016, **119**, 305-318.
- [60] Solans-Monfort X., Fierro J.L., Hermosilla L., Sieiro C., Sodupe M., Mas-Ballesté R., *Dalton Transactions*, 2011, **26**, 6868-6876.
- [61] Saux Clara, Leal Candelaria, Pierella Liliana B., *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2012, **3**, 57-66.
- [62] Atkins P. W., *Química Física*, 6ta ed. Barcelona: Ediciones Omega, S. A., 1999, 824.
- [63] <https://www.sigmaaldrich.com/> Recuperado el 22/11/2017.
- [64] <https://www.glenthams.com/en/> Recuperado el 28/11/2017.
- [65] Mahamuni Naresh N., Gogate Parag R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 98-108.
- [66] Chaudhari Raghunath Vitthal, Rajurkar Kalpendra, Tonde Sunil, Rane Vilas. *Process for the liquid phase oxidation of toluene to benzaldehyde*. U.S. patente 7,411,099 B2. 12 de agosto de 2008.
- [67] Valand Jignesh, Parekh Hitesh, Friedrich Holger, *Catalysis Communications*, 2013, **40**, 149-153.
- [68] Zheng Yuanyuan, Zhang Xiaoming, Yao Yi, Chen Xiaohong y Yang Qihua, *Royal Society of Chemistry*, 2015, **5**, 105747-105752.
- [69] Dhakshinamoothy Amarajothi, Alvaro Mercedes, Garcia Hermenegildo, *American Chemical Society*, 2011, **1**, 836-840.
- [70] Wang Jian-Cheng, Ding Feng-Wen, Ma Jian-Ping, Lui Qi-Kui, Cheng Jun-Yan, Dong Yu-Bin, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 10865-10872.
- [71] Ju Lijun, Li Zhongyu, Xu Song, Li Qinchi, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2017, **5**, 335-341.
- [72] Lashanizadegan Maryam, Alavijeh Roya Karimi, Sarkheil Marzieh, *Reactions Knetics, Mechanisms and Catalysis*, 2017, **120**, 579-591.
- [73] Lui Ben, Wang Pu, Lopes Aaron, Jin Le, Zhong Wei, Pei Yong, Suib Steven L., He Jie, *ACS Catalysis*, 2017, **7**, 3483-3488.
- [74] Botas Juan A., Calleja Guillermo, Sánchez-Sánchez Manuel, Orcajo M. Gisela, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 10834-80844.
- [75] Wang L. J., Deng H., Furukawa H., Gándara F., Cordova K. E., Peri D., Yaghi O. M., *Inorg Chem*, 2014, **53**, 5881-5883.
- [76] Nguyen Nguyen B., Dang Giao H., Le Dung T., Truong Thanh, Phan Nam T. S., *ChemPlusChem*, 2016, **81**, 361-369.
- [77] Zhang L., Wang L. L., Gong Le L., Feng X. F., Luo M. B., Luo F., *Journal of hazard materials*, 2016, **311**, 30-36.